



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA
DAVIS



THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA
DAVIS

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— IV —

5-21

4

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— IV —

S-21
4

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS

Abaissement moléculaire.	ab. mol.
Acide	ac.
Densité à zéro.	D ₀ .
Densité à 10°.	D ₁₀ .
Point d'ébullition.	Eb.
Point d'ébullition à la pression de 750 ^{mm}	Eb ₇₅₀ .
Expérience.	Exp.
Point de fusion	F.
Insoluble	ins.
Soluble	sol.
Pouvoir rotatoire.	p. rot.
Préparation	Prép.
Pression.	H.
Température.	T.
Pour cent	0/0,
Pour mille.	0/00.
Cristal, cristaux	crist.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison moléculaire.	comb. molec.
Eau bouillante.	eau bouil.
Bain-mario.	B.-M.
Gramme.	gr.
Liquide, liqueur	liq.
Mètre	m.
Millimètre	mm.
Précipité.	ppté.
Parties	p.
Solution aqueuse.	sol. aq.
Solution alcoolique.	sol. alcool.
Valeur du pouvoir rotatoire	α_D , α_j .
Au-dessus de 100°.	> 100°.
Au-dessous de 100°.	< 100°.
Rendement.	R ^t
Correspondant	corresp.
Corrigé.	corr.
Décomposition, décomposer	déc.
Alcool	alc.
Distillation.	dist.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

COMPRENANT

LES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTES À LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET À L'ÉTRANGER

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, LINDET,
MAQUENNE.

COLLABORATEURS :

MM. P. ADAM, V. ALGER, E. BLAISE, BOUDOUARD, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT,
P. CARRÉ, A. CORVISY, M. DELACRE, A. DESGREZ, J. DUPONT,
FERNBACH, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARCH, MARIE, MARQUIS, F. REVERDIN,
SOMMELET, V. THOMAS, A. VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la Rédaction : P. FREUNDLER.

ANNÉE 1908

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME IV.

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain.

1908 UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LIBRARY

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LES OUVRAGES EXTRAITS.

Comptes rendus de l'Académie des sciences.	<i>C. R.</i>
Annales de Chimie et de Physique	<i>Ann. Chim. Phys.</i>
Journal de Pharmacie et de Chimie.	<i>Journ. de Ph. et de Ch.</i>
Bulletin de la Société française de minéralogie	<i>Bull. Soc. min.</i>
Annales de l'Institut Pasteur.	<i>Ann. Institut. P.</i>
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	<i>R. tr. ch. P.-B.</i>
Archives néerlandaises.	<i>Arch. néerl.</i>
Bulletinul Societati de Stiinta.	<i>Bull. Soc. sci.</i>
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.	<i>D. ch. G.</i>
Annalen der Chemie und Pharmacie	<i>Lieb. Ann. Ch.</i>
Monatshefte für Chemie	<i>Mon. f. Ch.</i>
Journal für praktische Chemie	<i>Journ. f. prakt. Ch.</i>
Journal de la Société physico-chimique russe	<i>Journ. Soc. phys. chim. R.</i>
Zeitschrift für physiologische Chemie.	<i>Zeit. phys. Ch.</i>
Zeitschrift für physikalische Chemie	<i>Zeit. physik. Ch.</i>
Zeitschrift für analytische Chemie	<i>Zeit. anal. Ch.</i>
Zeitschrift für anorganische Chemie.	<i>Zeit. anorg. Ch.</i>
Archiv der Pharmazie	<i>Arch. d. Pharm.</i>
Dinglers polytechnisches Journal.	<i>Ding. J.</i>
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	<i>Z. f. Kr.</i>
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleon-	
tologie.	<i>N. J. f. Min.</i>
Tschermak's mineralogische und petrographische Mit-	
theilungen.	<i>Tsch. min. Mitt.</i>
Chemiker Zeitung	<i>Chem. Zeit.</i>
Zeitschrift für angewandte Chemie	<i>Zeit. f. angew. Chem.</i>
Chemische Industrie.	<i>Chem. Ind.</i>
Journal of chemical Society.	<i>Chem. Soc.</i>
Chemical News	<i>Chem. News.</i>
The journal of the American chem. Society.	<i>Am. chem. Soc.</i>
American chemical Journal.	<i>Am. chem. Journ.</i>
American Journal of science.	<i>Am. J. of sc.</i>
Society of chemical Industry.	<i>Soc. chem. Ind.</i>
Gazzetta chimica italiana.	<i>Gazz. chim. ital.</i>
Atti della reale Accademia dei Lincei.	<i>Lincei.</i>
La riforma chimica	<i>Rif. chim.</i>
Biochemische Zeitschrift	<i>Biochem. Zeitschr.</i>
Beiträge zur chemischen	<i>Beitr. chem. Physiol.</i>
Physiologie und Pathologie	<i>u. Pathol.</i>

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur une nouvelle exception de la règle de Carnelly et Thomson ; KREMANN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 7-11 ; 16.2.1907).

Sur la cause de la conductibilité électrolytique et métallique ; R. von HASSLINGER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 173-207 ; 8.4.1907). — Parmi les différences qui existent entre les métaux et les métalloïdes, se trouvent l'aspect extérieur et la conductibilité de l'électricité. Ces différences sont quelquefois très difficiles à constater et il n'y a pas de limite précise entre les deux classes de corps.

La conduct. électrique existe chez les métaux, mais elle existe aussi chez les électrolytes ; dans ce dernier cas le passage du courant est accompagné du transport de matière, dans le premier au contraire on n'admet pas de dissociation électrolytique. Cependant déjà Faraday en 1833 a montré que certains sels solides conduisent le courant à la façon d'un électrolyte. L'auteur a examiné la conductibilité de l'iode à diff. températures ; l'iode pur à 20° possède une faible conduct. qui augmente brusquement au voisinage du pt de fus., il semble qu'il y ait conduct. à la fois métallique et électrolytique. Dans le cas du soufre, on constate une faible conduct. et des phénomènes de polarisation ; le sulfure d'argent

présente à la temp. ordinaire une conduct. électrolytique qui devient purement métallique aux basses temp. ; le sulfure de cuivre conduit métalliquement le courant mais à chaud il conduit électrolytiquement.

A. WAHL.

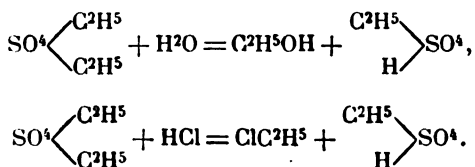
Etudes sur l'électroréduction de l'hydroxylamine et de l'acide nitreux ; Otto FLASCHNER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 209-246 ; 8.4.1907).

Sur une action particulière des ions hydrogène dans la formation des alcoylsulfates acides à partir des sulfates neutres dans les systèmes hétérogènes ; P. KREMANN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 13-32 ; 16.2.1907). — Les essais ont été effectués avec le sulfate de méthyle et le sulfate d'éthyle : dans une pipette graduée en centièmes de centim. cube, on prélève 0^{cc},5 de l'éther et on le place dans une fiole de 20 cc. avec 10 cc. d'eau chauffée à la temp. à laquelle on opère. La fiole est agitée dans un appareil à vitesse d'agitation uniforme et on fait des prélèvements à intervalles réguliers ; on en détermine l'acidité.

On constate que la réaction satisfait à l'équation :

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} ;$$

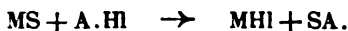
les chiffres trouvés sont assez concordants quoique le syst. soit hétérogène, il n'est donc pas admissible que les ions H de l'acide éthylsulfurique formé influent sur la vitesse de saponification. Pour vérifier ce fait, on a étudié la saponification sous l'infl. d'acides étendus : l'acide sulfurique jusqu'à la concentration corresp. à 0.4 normal n'a pas d'influence ; au-dessus de cette conc., il exerce une action retardatrice sur la sapon. Dans le cas de HCl, il se fait deux réactions :



Le chlorure d'éthyle se reconnaît à son odeur et à la press. qu'il exerce dans les fioles. L'influence des ions H ne se fait pas plus sentir dans ce cas.

A. WAHL.

Sur les réactions anormales ; action des alcoylhalogènes sur les sels ; R. WEGSCHEIDER et Erich FRANKL (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 79-115 ; 24.3.1907). — Si l'on désigne par S un anion et M un métal, A un radical alcoolique, Hl un halogène, la réaction des alcoylhalogènes sur les sels doit s'exprimer ainsi :



Il se produit des éthers et des sels halogénés des métaux, mais il ne doit pas se former d'acide libre. Cependant, les recherches de l'auteur ainsi que de nombreux exemples cités par d'autres chimistes montrent qu'en réalité il se forme à certain moment de l'acide libre. Dans un long développement de considérations théoriques, l'auteur cherche à expliquer ce fait. Il indique notamment que la thermodynamique est incapable de résoudre en chimie organique la question suivante : quels sont les produits que donnera la réaction entre des corps donnés ?

A. WAHL.

CHIMIE ORGANIQUE

Sur une nouvelle synthèse des α -dicétones ; L. TSCHUGAEFF (*D. ch. G.*, t. 40, p. 186-187 ; 26.1. 1907). — La vinylidène-

oxanilide de von Pechmann $\begin{array}{c} \text{CO-N-C}^6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CO-N-C}^6\text{H}_5 \end{array} > \text{C}=\text{CH}^2$ réagit avec deux molécules de composé organomagnésien R.Mg.X. Le produit de la réaction fournit, par traitement à l'ac. SO^4H^2 dil., la dicétone R-CO-CO-R.

L'auteur a préparé ainsi le diacétyle et le dipropionyle et se propose d'étendre cette réaction à d'autres composés.

R. MARQUIS.

Réponse à la communication de R. Cohn : Sur l'hydrolyse du palmitate de sodium ; D. HOLDE et F. SLAWARZ ; (*D. ch. G.*, t. 40, p. 83-92 ; 26.1. 1907). — Article de polémique.

R. MARQUIS.

Nouvelle méthode de préparation des amides d'acides maloniques ou acétylacétiques substitués ; Hans MEYER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1-5 ; 16.2.1907). — La diéthylacétylacétamide s'ob-

tient en traitant l'acétylacétamide par l'éthylate de sodium et l'iodure d'éthyle au sein de l'alcool absolu. Elle crist. en aiguilles f. à 122-123°. *Méthylpropylacétylacétamide*, crist. fondant à 125°. L'acétylacétamide elle-même se prépare en dissolvant 100 p. d'acétylacétate de méthyle dans 1/2 l. d'ammoniaque à 15 0/0 ; il se dépose d'abord de l'amidocrotonate d'éthyle puis après concentration, l'amide f. à 50°. La méthylation de cette amide donne successivement les amides monométhyl- et diméthyl-acétylacétique. La *monoéthylmalonamide* se forme en traitant la malonamide par l'iodure d'éthyle et l'éthylate de soude. A. WAHL.

Remarque au sujet de la publication de A. S. WHEELER.
Sur une nouvelle réaction colorée de la lignocellulose ; G. GRANDMOUGIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2453 ; 8.6.1907). — A. S. Wheeler a proposé dernièrement (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1888) de se servir de la p.-nitraniline en solution acide pour déceler les fibres de bois ; l'auteur fait remarquer que A. Bergi a déjà signalé cette réaction et que lui-même a soumis à une étude approfondie les colorations que l'on obtient avec les nitranilines et les nitrotoluidines (*Zeitsch. für. Farben industrie*, 1906, p. 321). Il ajoute que lorsqu'on diazote l'aniline ou la p.-nitraniline, c'est à peine si ces réactifs donnent une coloration et en outre que la diméthylaniline ne donne pas de coloration et la p.-nitrodiméthylaniline une faible coloration jaune seulement. F. REVERDIN.

Sur les dérivés acétylés des collobioses ; Emil von HARDT-STREMYR (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 63-72 ; 24.3.1907). — Skraup et Koenig (v. *Bull.*, t. 28, p. 927 [1902]) ont obtenu par l'action de l'anhydr. acétique et de l'ac. sulfurique concentré sur la cellulose un dérivé acétylé cristallisé f. à 227-228° d'où l'on obtient par saponification un biose, le cellobiose. Le dérivé acétylé se transf. par HCl en un dérivé chloro-acétylé qui a été obtenu plus tard par Geinsperger directement à partir de la cellulose. Si dans ce chloroacétylé on remplace Cl par le groupement acétyle, on n'obtient pas le dérivé acétylé primitif, mais un isomère f. à 200°.

Maquenne et Goodwin (*Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 854), ont préparé un acétylcellobiose en chauffant le cellobiose avec l'acétate de sodium ; ce dérivé f. à 196°. L'auteur a voulu rechercher si les produits de Maquenne et Goodwin, et de Geinsperger sont identiques. Il a répété la prép. de l'*octylacétate de cellobiose* d'après Maquenne et d'après Geinsperger. Ce dernier n'a pas pu transformer son acétate en cellobiose cristallisé.

La saponif. au moyen de KOH alcool. fournit cependant un biose cristallisé f. vers 228°, identique à celui résultant de la sap. de l'acétate de Skraup; son *osazone* f. à 199°. Les deux acétates de Maquenne et Geinsperger sont donc identiques; ils peuvent être transformés par l'action de l'acide sulfurique en l'isomère f. à 228°, mais il n'a pas été possible de réaliser la transf. inverse.

A. WAHL.

Acétylation de quelques oxycelluloses; Emil von HARDT-STREMAIR (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 73-79; 24.3.1907). — Quand on traite la cellulose (papier, coton, bois) par des oxydants, elle se transf. en des substances plus riches en oxygène appelées oxycelluloses. Ces oxycelluloses ont été soumises à l'acétylation par l'anhydride acétique et l'acide sulfurique; toutes ont fourni le même produit: l'*octo-acétylcellobiose* f. à 228°, avec des rendements variables. Tandis que la cellulose fournit 25 0/0 de son poids d'acétylé, l'oxycellulose provenant de l'oxyd. nitrique n'a donné que 16 0/0, celle prov. de l'oxyd. par KClO_3 10 0/0, l'acido-cellulose de Bumcke et Wolfenstein n'en donne que 7 0/0, et enfin l'hydro-cellulose provenant de l'oxyd. par H_2O_2 en donne 25 0/0.

A. WAHL.

Action des anhydrides d'acide sur la créatine et la créatinine; F. URANO (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 183-184; 1.1907). — Tandis que le procédé de Schotten-Baumann ne permet pas de benzoyler la créatine et la créatinine, l'anhydride acétique fournit la diacétylcréatine (Erlenmeyer jun., *Ann. Chem.*, t. 284, p. 49). Partant de ce fait, l'auteur a préparé, par fusion de l'anhydride avec la créatine ou la créatinine: 1° la *benzoylcréatinine* $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{N}^3\text{O}^2$ en aiguilles jaune pâle, fusibles à 187°; 2° la *phtalylcréatine*, $\text{C}^{16}\text{H}^{20}\text{N}^3\text{O}^6$, en aiguilles capillaires, incolores, fusibles à 212°. Il n'y a donc pas eu déshydratation de la créatine dans le second cas.

E. LAMBLING.

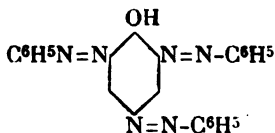
Contribution à la connaissance des deux modifications de l'o-nitrotoluène; E. KNÖVENAGEL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 508-517; 9.2.1907). — Ostromisslensky a communiqué (*Zeit. f. physik. Ch.* t. 57, p. 341) quelques observations relatives à deux formes isomères de l'o.-nitrotoluène. L'auteur les complète comme suit. L'o.-nitrotoluène ordinaire, f. à —9°.4, agité avec SO^3H^2 à 71 0/0 contenant 1 gr. NO^3H , puis séparé et séché, se trouve transformé en produit f. à —3°.6. Les deux formes (—9°.4 et —3°.6) se

transforment l'une dans l'autre quand on les refroidit au-dessous de leur point de solidification et qu'on lesensemence avec un germe. Le produit f. à $-3^{\circ}.6$ se transforme dans l'autre quand on le chauffe à 50° . La modification α ($-9^{\circ}.4$) se transforme en β ($-3^{\circ}.6$) lorsqu'on la refroidit à basse temp. (air liquide) et la modification β ainsi obtenue est stable, même revenue à l'état liquide et conservée 5 mois (à l'obscurité). Mais si on ajoute à la forme β en fusion un peu de forme α liquide, elle se transforme en α .

L'auteur considère ces phénomènes comme un cas de *motoisomérisie* (isomérisie due à la différence de mobilité des atomes à l'intérieur de la molécule; voir *D. ch. G.*, t. 36, p. 2807) et cite d'autres exemples : l'o-chloraniline (α : f. à -140° , β : f. à $-3^{\circ}.5$), l'otoluidine (α : f. à -21° , β : f. à $-15^{\circ}.5$). R. MARQUIS.

Sur le phénol-2-4-6-trisazobenzène ; E. GRANDMOUGIN et H. FREIMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2662-2664 ; 8.6.1907). — Tonolio a observé que lorsqu'on fait réagir 2 molécules de chlorure de diazonium sur une solution alcaline de phénol, il se forme, en petite quantité, à côté du phénol-2-4-disazobenzène connu depuis longtemps, un composé qui fond à une température plus élevée et se dissout en rouge violet foncé dans l'acide sulfurique concentré.

Ce composé n'est autre que le phénol-2-4-6-trisazobenzène



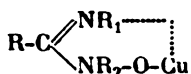
qui cristallise en aiguilles fines, de couleur orange, F. 215° . Il est moins soluble que le phénoldisazobenzène qui se forme dans la réaction ci-dessus ; on extrait d'abord ce dernier au moyen de l'alcool bouillant, puis le résidu insoluble est cristallisé dans une grande quantité d'acide acétique cristallisable ou de nitrobenzène. La constitution de ce produit secondaire a été établie par l'examen de son produit de réduction qui correspond au triamido-2.4.6-phénol.

Le phénol-2.4.6-trisazobenzène est peu soluble à chaud dans la lessive de soude étendue ou dans le carbonate de soude ; il est facilement soluble en rouge dans la solution alcoolique d'éthylate de sodium ; il est insoluble dans l'acide chlorhydrique ; l'acide sulfurique concentré le dissout en violet rouge foncé. Son dérivé

acétylé cristallise dans un mélange de chloroforme et d'alcool en jolis cristaux jaunes, F. 165°.

P. REVERDIN.

Sur les sels métalliques anormaux des oxyamidines et composés voisins. Contribution à la théorie des sels métalliques complexes internes; H. LEY et P. KRAFFT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 697-704; 23.2.1907). — Les oxyamidines forment des sels de Cu et de Ni de couleurs anormales. Les premiers sont brun-rouge, les seconds sont jaunes. La dissociation de ces sels est extrêmement faible, la sol. alcoolique de certains d'entre eux peut être chauffée avec KOH sans qu'il y ait formation d'hydrate métallique. Ils peuvent additionner des amines, quelques-uns additionnent 2HCl pour former un chlorhydrate stable. L'auteur cherche la raison de ces phénomènes dans l'existence d'un complexe métallique, le métal étant rattaché par une valence supplémentaire à un groupement carboné, par exemple :



Phényl-1-benzyl-3-oxyformamidine. On l'obtient en chauffant à 60° une sol. de 8.3 gr. de benzylhydroxylamine et de 10 gr. d'éther phényliminoformique dans 30 cc. d'alcool absolu. Tables rhombiques (alcool), f. à 165° (déc.). Le *chlorhydrate* f. à 185-187° (déc.). Le *sel de cuivre* crist. dans le toluène bouillant en écailles brun rouge sol. dans l'alcool amylique bouillant et le chloroforme; il forme un *chlorhydrate* jaune microcristallin. Le *sel de nickel* crist. en paillettes jaune clair, peu sol. dans l'alcool, sol. dans le benzène bouillant. La phénylbenzyloxyamidine, chauffée avec 10 p. d'anh. acétique se transforme en phénylbenzylurée, f. à 170°. — *Benzényl-pipéridoxime* C⁶H⁵-C(=N.OH). NC⁵ H¹⁰. Elle se forme par action du chlorure benzhydroximique sur la pipéridine. Aig. f. à 136-137°. La sol. alcoolique donne avec l'acétate de Cu une coloration verte.

R. MARQUIS.

Sur les sels métalliques complexes, anormalement colorés, des imides; H. LEY et F. WERNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 705-707; 23.2. 1907). — La camphorimide, la phthalimide et l'imide diméthylmaléique donnent des sels de cuivre normaux, bleus, et, dans certaines conditions, des sels complexes cupropotassiques ayant des colorations violet rouge. Le sel de phthalimide s'obtient, par exemple, en dissolvant 2,8 gr. de phthalimide potassée dans un peu d'eau et

ajoutant une sol. aq. de 0.5 gr. d'acétate de Cu ; il se forme ainsi un ppté violet-rouge de composition. $(C^6H^4O^2N)^4CuK^3.4H^2O$.

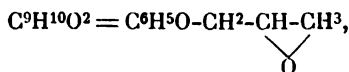
R. MARQUIS.

Sur les condensations de l'épichlorhydrine avec les phénols ;
P. COHN et R. PLOHN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2597-2602 ; 8.6.1907).

— Pour faire suite aux recherches commencées par l'un des auteurs et Friedländer, sur la préparation des dérivés glycéroiniques des bases aromatiques, les auteurs ont cherché à condenser des résidus acides aromatiques avec l'épichlorhydrine ; il ressort de leur étude que quelques indications de la littérature chimique sont à réformer. Ces rectifications, pour lesquelles nous renvoyons le lecteur au mémoire original concernent les travaux de Lindemann, Lippmann et Rössing.

En dissolvant du phénol dans le double de la quantité correspondante de lessive de soude et ajoutant à cette solution froide une quantité équimoléculaire d'épichlorhydrine, puis remuant pendant une heure et laissant ensuite reposer pendant 24 heures, il se dépose des cristaux qui, après avoir été purifiés par cristallisation dans l'alcool, la ligroïne et l'éther de pétrole, fondent à 82°.

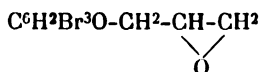
Si on mélange 1 mol. d'épichlorhydrine à 1 mol. de phénol et qu'on ajoute 1 mol. de lessive de soude (1 : 1), il y a échauffement et dépôt d'une masse blanche cristalline qui, après avoir été purifiée fond aussi à 82°. Enfin, si l'on opère avec l'éthylate de sodium en solution alcoolique, en chauffant 10 minutes au B.-M., il se forme toujours le même composé fusible à 82°, soit



éther glycidique du phénol.

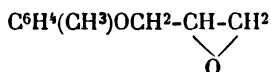
Les auteurs ont essayé sans succès de condenser cet éther avec la p.-toluidine dans l'idée d'éliminer l'oxygène de liaison.

Lorsqu'on fait réagir sur l'éther ci-dessus de l'eau bromée, il se forme l'éther glycidique du tribromphénol



qui, après avoir été cristallisé, fond à 85°.

Le p.-crésol condensé, avec l'épichlorhydrine, a fourni un composé fusible à 88°, correspondant à la formule :



Enfin, en introduisant peu à peu une solution de 100 gr. de phénol fondu dans 60 gr. de lessive de potasse dans une solution encore chaude de 70 gr. de dichlorhydrine et chauffant au B.-M., puis, extrayant avec de l'éther, on a retiré du produit de la réaction du phénol non transformé et le composé fusible à 82°. Ce produit n'est pas attaqué par le chlorure d'acétyle, pour donner un dérivé acétylé comme l'avait cru Rössing. F. REVERDIN.

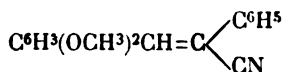
Dérivés de l'éther diméthylque de l'hydroquinone ; H. KAUFFMANN et K. BURR (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2352-2358 ; 8.6.1907).

— Les auteurs ont eu l'occasion de préparer les composés dont il est question dans ce mémoire, pour les recherches de l'un d'eux sur le pouvoir fluorescent et sur l'activité de certains groupes auxochromes.

Diméthoxy-2.5-benzaldéhyde $C^6H^3(OCH^3)_2CHO$. — Pour la préparer, on a mélangé à une dissolution de l'éther diméthylque de l'hydroquinone dans le benzène, de l'acide cyanhydrique déshydraté puis, peu à peu, et en refroidissant, du chlorure d'aluminium en poudre ; on a fait passer dans le produit de la réaction, après l'avoir chauffé à 35-40° un courant d'acide chlorhydrique bien desséché.

La diméthoxy-2.5-benzaldéhyde, retirée du produit de cette réaction, est en longues aiguilles soyeuses F. 51° et correspond à la substance décrite autrefois par Tiemann et Müller. Elle se prête sans difficultés spéciales à beaucoup de synthèses.

Le 2.5-diméthoxy-7'-cynnostilbène



préparé par l'action du cyanure de benzyle sur l'aldéhyde décrite ci-dessus, en présence de lessive de soude, est en petites aiguilles, de couleur jaune intense, F. 69°.

La diméthoxy-2.5-benzylidène-indandione



se forme par l'action de l'aldéhyde sur le dicétohydrindène en solution alcoolique ; elle est en jolies aiguilles rouge orange et fond à 149°.

L'acide diméthoxy-2.5-cinnamique



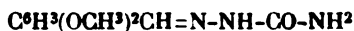
s'obtient en faisant réagir, pendant 8 heures, au bain d'huile à 180°, l'anhydride acétique fraîchement distillé et l'acétate de soude déshydraté sur la diméthoxy-2.5-benzaldéhyde. Il est en cristaux mous, vert jaune, difficilement solubles dans l'eau froide, plus facilement à chaud, facilement solubles dans les alcalis ; il fond à 147°. Son *éther éthylique* est un liquide jaune vert à fluorescence bleue et fortement réfringent, sa D à 26° = 1.1857.

L'acide diméthoxy-2.5-benzylidène-malonique



préparé en chauffant pendant 6 heures au B.-M. l'aldéhyde avec de l'acide malonique et de l'acide acétique cristallisable est en prismes jaunes, F. 188° en se décomposant.

La diméthoxy-2.5-benzylidènesemicarbazone



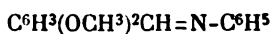
a été obtenue en agitant avec peu d'éther une solution de semicarbazide avec la diméthoxy-2.5-benzaldéhyde ; elle est en cristaux fins, F. 208°. Sa solution alcoolique est douée, aussi bien à froid qu'à chaud, d'une fluorescence violette. C'est, à la connaissance des auteurs, la première semicarbazone ne renfermant qu'un noyau benzénique qui soit douée d'une aussi forte fluorescence.

La tétraméthoxy-2.5.2'.5'-dibenzylidène-azine



a été obtenue en faisant réagir le sulfate d'hydrazine sur le produit de la distillation de la diméthoxy-2.5-benzaldéhyde avec la vapeur d'eau, dans le but d'utiliser la portion de l'aldéhyde qui ne se sépare pas. Ce produit, très difficilement soluble dans l'alcool froid, forme, avec les acides, des sels rouges qui seront étudiés de plus près au point de vue de la fluorescence.

La diméthoxy-2.5-benzylidène-aniline



enfin, est une huile fortement réfringente, jaune et épaisse, dont la $D = 1.1422$ à 23°.5. Elle est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les dissolvants organiques.

F. REVERDIN.

Sur l'anhydride dimoléculaire de l'acide anthranilique (addition) ; G. SCHROETER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2628-2630 ; 8.6.1907). — En chauffant l'anhydride jaune de l'acide anthranoyl-anthranilique décrit récemment par l'auteur (*D. ch. G.*, t. 40,

(1907), p. 1619) avec le sulfochlorure de benzène, ainsi qu'en faisant réagir le chlorure de tionyle sur l'acide benzène-sulfone-anthranoylanthranilique, l'auteur a obtenu, en collaboration avec Eisleb, un anhydride de l'acide benzènesulfone-anthranoylanthranilique F. 214-215° qui, chauffé avec les alcalis, régénère l'acide correspondant F. 222°.

Le Dr Heller a attiré l'attention de l'auteur sur le fait que le composé que lui-même a décrit autrefois comme benzènesulfone-dianthranile F. 211-212° et qu'il avait obtenu en chauffant l'anthrane avec le sulfochlorure de benzène, ainsi que l'acide F. 223° qui en dérive lorsqu'on le chauffe avec les alcalis, étaient sans doute identiques aux produits ci-dessus.

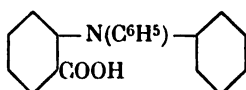
L'expérience a confirmé cette supposition ; d'après l'auteur, l'anhydride de l'acide benzènesulfone-anthranoylanthranilique prend naissance dans la réaction de Heller en 3 phases ; il y a d'abord formation du chlorure de l'acide benzènesulfone-anthranilique, puis du chlorure de l'acide benzènesulfone-anthranoylanthranilique et enfin de l'anhydride, avec élimination d'acide chlorhydrique. Enfin l'auteur rectifie le F. de l'acide qu'il a obtenu en faisant réagir le sulfochlorure de benzène sur l'acide anthranilique en solution alcaline ; cet acide ne fond pas à 223° comme cela avait été indiqué par erreur mais à 214° ; c'est l'acide benzènesulfone-anthranilique, qui est identique, comme M. le prof. Pawlewski l'avait suggéré à l'auteur, à l'acide décrit sous le nom d'acide N-phénylsulfone-anthranilique et préparé par Pawlewski en chauffant l'acide anthranilique avec le sulfochlorure de benzène en solution dans le xylène.

F. REVERDIN.

Sur la triphénylamine et l'acide triphénylamine-carbonique ; I. GOLDBERG et M. NIMEROWSKY (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2448-2452 ; 8.6.1907). — Irma Goldberg a montré, il y a quelque temps, que l'acide anthranilique peut être facilement phénylé lorsqu'on le chauffe avec du bromobenzène en présence de cuivre (Naturkupfer). Les recherches faites en vue de phényler davantage l'acide phénylanthranilique ainsi obtenu, n'avaient pas donné de résultat, mais, en remplaçant le bromobenzène par l'iodobenzène, les auteurs sont arrivés à leur but et ont constaté que l'atome d'hydrogène imidique entraînait facilement en réaction.

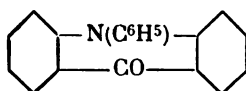
Lorsqu'on chauffe donc pendant 2 à 3 heures à l'ébullition un mélange d'acide phénylanthranilique, d'iodobenzène, de carbonate de potassium et d'une petite quantité de cuivre, en solution dans

le nitrobenzène, il se forme l'acide *triphénylamine-o.-carbonique* correspondant à la formule :



Cet acide se présente, à l'état pur et après avoir été cristallisé dans l'acide acétique cristallisable, sous la forme de cristaux jaune soufre, F. 208°. Il est facilement soluble dans le toluène et dans l'acide acétique cristallisable ; l'acide sulfurique concentré le dissout en bleu ; lorsqu'on chauffe cette solution, elle passe au jaune et donne par addition d'acide nitrique concentré une coloration rouge sang.

En chauffant l'acide ci-dessus pendant 3/4 d'heure au B.-M. avec 5 parties en volume d'acide sulfurique concentré, il se transforme en *N-phénylacridone*

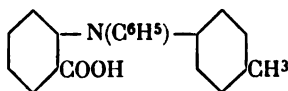


Cette substance cristallise dans le toluène en jolis cristaux jaunes et brillants, F. 276° ; elle est insoluble dans l'éther et la ligroïne, soluble à chaud dans l'alcool amylique ; soluble dans l'acide acétique avec une fluorescence bleue intense ; l'acide sulfurique concentré la dissout en jaune avec fluorescence verte qui disparaît par addition d'acide nitrique.

Enfin lorsqu'on chauffe un peu au-dessus de 200°, pendant une demi-heure, 2^{sr} d'acide triphénylaminécarbonique, la masse devient bientôt fluide et dégage de l'acide carbonique ; il se forme de la *triphénylamine* qui, après avoir été cristallisée dans l'alcool, fond à 125°. L'acide sulfurique la dissout avec une couleur verte et une fluorescence bleue ; par addition d'acide nitrique concentré la coloration verte devient plus intense.

On obtient la même substance lorsqu'on fait réagir l'iodobenzène sur la diphénylamine, en présence de carbonate de potassium et de cuivre en poudre et en solution dans le nitrobenzène.

Les auteurs ont encore préparé l'acide *N-p-tolyphénylanthrannique*



en chauffant sous pression pendant 3 heures à 160-170° de l'acide

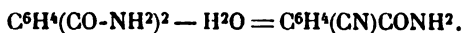
phénylanthranilique avec du p.-iodotoluène, du carbonate de potasse et du cuivre en poudre, en solution dans de l'alcool amylique. L'acide ainsi obtenu après avoir été purifié fond à 175° ; l'acide sulfurique concentré le dissout en bleu foncé passant au vert par addition d'acide nitrique. Il se dissout facilement dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique cristallisable à l'ébullition.

F. REVERDIN.

Ethérification des acides oxybenzoïques par l'acide chlorhydrique alcoolique ; KAILAN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 115-152 ; 24.3.1907). — L'auteur a mesuré la vitesse d'éthérification des trois acides ortho-, méta- et para-oxybenzoïques par HCl et l'alcool aqueux ; cette vitesse est prop. à la quantité d'acide chlorhydrique présent. Dans le cas de l'éthérif. des acides méta- et para-oxybenzoïques par l'alcool très aqueux, la vitesse dépend de la richesse en eau et de la concentration de l'acide chlorhydrique.

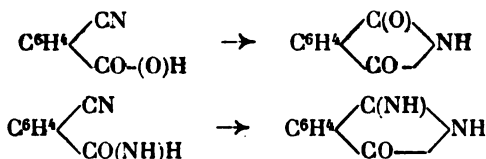
A. WAHL.

Sur les produits de l'action de l'anhydride acétique sur la phtalamide ; A. BRAUN et J. TCHERNIAC (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2709-2714 ; 8.6.1907). — La phtalamide est facilement attaquée lorsqu'on la fait bouillir avec de l'anhydride acétique, il se forme comme produit principal l'*o*-cyanobenzamide qui prend naissance par déshydratation partielle de la phtalamide :



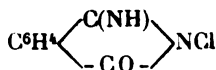
Ce produit fond à 172-173° pour se concréter de nouveau au-dessus de 200° ; il est identique par ce caractère et par ses autres propriétés au composé obtenu par Posner au moyen du chlorure d'*o*-cyanbenzylidène et de l'hydroxylamine, produit que cet auteur avait considéré comme l'*o*-cyanbenzylidène-oxime. On retrouve en outre dans le produit de la réaction, de l'*acétyl-phtalimide*, F. 135-136°, du *phtalonitrile*, longues aiguilles F. 138-140°, de la *phtalimide*, de l'*acétamide* et aussi en petite quantité un composé F. 105° qui n'a pas été obtenu complètement pur, mais qui paraît être un dérivé acétylé. L'*o*-cyanobenzamide se transforme par la fusion, comme Posner l'avait observé, mais aussi sous l'influence des alcalis caustiques et de l'ammoniaque en une substance isomère qui est une *phtalimimide* (Posner avait cru avoir à faire à l'*o*-cyanobenzamide, ce qui n'est pas possible). Cet isomère prendrait nais-

sance au moyen de l'o.-cyanobenzamide de la même manière que la phthalimide au moyen de l'acide o-cyanobenzoïque :



Le produit en question est en cristaux blancs et durs, F. 203°.

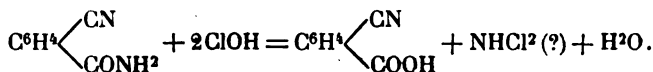
L'o.-cyanobenzamide et la phthalimide se comportent différemment envers la solution de formaldéhyde ; la première n'est pas attaquée lorsqu'on la fait bouillir avec 9 à 10 parties de la solution de formaldéhyde à 40 0/0, tandis que la seconde se dissout déjà dans deux parties de la solution et donne un nouveau composé, l'*oxyméthyl-phthalimide* $\text{C}^8\text{H}^5\text{ON}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{OH}$. Ce dérivé cristallise dans l'alcool et fond à 145-146°. Traitée par l'hypochlorite de soude en solution alcaline l'o.-cyanobenzamide se transforme en *phthalime-chlorimide* qui correspond peut-être à la formule



par analogie avec la phthalchlorimide.

La phthalime-chlorimide cristallise dans l'acide acétique cristallisable en aiguilles blanches et brillantes, F. 222-223° ; en la faisant bouillir avec la lessive de soude en excès, on en élimine le chlore et l'on obtient l'o.-*benzoylène-urée* $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^2\text{N}^2$.

Enfin l'o.-cyanobenzamide, traitée par l'hypochlorite de soude neutre et à froid, donne comme produit principal (2/3 de la théorie) l'acide o-cyanobenzoïque d'après l'équation :



Cet acide fond d'abord à 187-188°, puis après solidification fond de nouveau à 220°. C'est un acide beaucoup plus fort que l'acide benzoïque ; il n'est pas précipité de ses solutions alcalines par l'acide acétique.

F. REVERDIN.

Notice sur la sulfonation en présence de mercure ; O. DIM-ROTH et W. von SCHMAEDEL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2411-2415 ; 8.6.1907). — Les auteurs rappellent les expériences qui ont été

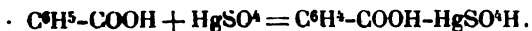
faites de divers côtés sur la sulfonation en présence des sels de mercure et aussi sur l'hydroxylation de l'anthraquinone et de ses dérivés au moyen de l'acide sulfurique concentré ou fumant en présence d'une petite quantité de mercure. On a cherché de divers côtés à expliquer cette influence du mercure par ex. dans la sulfonation de l'anthraquinone et les auteurs citent en particulier les recherches faites sur cette question à l'instigation de Le Blanc par Holdermann ; cet auteur a étudié la sulfonation du toluène, de l'acide benzoïque, de l' α -naphtol et de l'aniline et a trouvé que dans tous ces cas une addition de sulfate de mercure est sans influence sur la position dans laquelle entrent les groupes sulfo.

On a supposé que dans la sulfonation de l'anthraquinone en présence de mercure, il se forme d'abord intermédiairement un dérivé de mercure-carbone et que dans une seconde phase, le mercure est remplacé par le « sulfo ». La substitution de l'hydrogène par le résidu HgX se distingue des autres genres de substitution en ce sens que les règles admises n'ont ici plus de valeur. Les groupes qui, en général, dirigent les substituants en position méta (NO^2 ; COOH ; COR) dirigent au contraire le mercure en position ortho. Si l'action catalytique se manifeste par l'entremise de combinaisons de mercure et carbone, on peut à peine admettre que dans la sulfonation du toluène, de l'aniline et de l' α -naphtol elle s'exercera d'une manière sensible, car ces combinaisons seront aussi bien mercurées que sulfonées en positions *o* et *p* ; pour les composés renfermant des substituants de seconde classe, comme le nitrobenzène, l'acide benzoïque, la benzophénone, l'action catalytique peut se manifester en dirigeant le « sulfo » en ortho.

C'est en partant de ce point de vue que les auteurs avaient étudié, avant l'apparition de la publication de Holdermann, la sulfonation de l'acide benzoïque en présence de sulfate de mercure et qu'ils avaient trouvé que, non seulement l'addition de ce sel active la sulfonation, mais qu'il se forme, dans ce cas, en même temps que les acides *m.* et *p.*-sulfobenzoïques, de l'acide *o.*-sulfobenzoïque. Ils expliquent pourquoi Holdermann n'a obtenu que les deux premiers de ces dérivés dans les conditions où il s'était placé.

En étudiant de près cette réaction, ils arrivent aux conclusions suivantes. Lorsqu'on sulfone l'acide benzoïque en présence de mercure, il se passe, à côté les uns des autres, les réactions suivantes :

1° Formation d'acide mercuribenzoïque :



jusqu'à un certain état d'équilibre qui est déterminé par la réaction inverse ;

2° Scission en acide benzoïque et sulfate de mercure ;

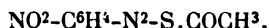
3° Transformation de l'acide o.-mercuribenzoïque par l'acide sulfurique en acide o.-sulfobenzoïque et sulfate de mercure ;

4° Sulfonation directe de l'acide benzoïque en m. et p.

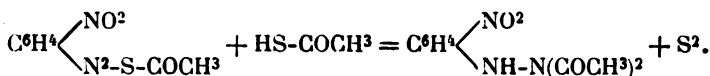
F. REVERDIN.

Sur les acides arylthioglycoliques ; P. FRIEDLAENDER et A. CHWALA (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 247-281 ; 8.4.1907). — Les auteurs voulant préparer les acides arylthioglycoliques substitués -X-S-CH²-COOH, ont été obligés de se livrer à de nombreux essais. La méthode de préparation des mercaptans par réduction des sulfochlorures ne convient pas pour les produits de substitution renf. un groupement aisément réductible comme les dér. nitrés, chlorés, etc. La méthode consistant à traiter les dérivés diazoïques par les xanthogénates (Leuckart) présente également des inconvénients ; le traitement des diazoïques par H²S ou par des composés sulfurés donne des mercaptans substitués. Les auteurs ont combiné les diazoïques à l'acide thioacétique ou l'acide thioglycolique.

En mélangeant à froid des sol. de diazobenzène (chlorure) et d'acide thioacétique il se produit une huile incol. qu'il n'a pas été possible de purifier, avec le chlorure de paranitrodiazobenzène on obtient le *thioacétate de p-nitrodiazobenzène* crist. en aiguilles jaunes.



Pour amener la soudure directe du soufre au noyau avec élim. de l'azote, on a fait divers essais ; les réactifs aqueux donnent des résines, l'alcool à l'ébull. donne un dégagt. d'azote, avec form. de nitrobenzène. En chauffant le thioacétate avec de l'ac. thioacétique exempt d'eau on obtient des aiguilles plates f. à 184°,5, exemptes de S et répondant à C¹⁰H¹¹N³O⁴, elles se dissolvent dans les alcalis et sont déc. par l'acide chlorhydrique en p.-nitrophénylhydrazine. Ces aiguilles sont constituées par la diacétyl-p-nitrophénylhydrazine et la réaction est alors :



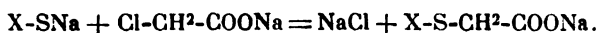
L'acide thioacétique réagit à la fois comme réducteur et comme acétylant. Le *thioacétate de p-bromodiazobenzène* crist. en fines

aiguilles jaunes qui, chauffées avec l'ac. thioacétique sont déc. de la même manière que le dérivé nitré précédent.

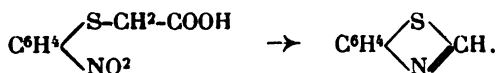
Acide thioglycolique, $\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$. — Cet acide se prépare facilement de la manière suivante : dans une capsule on fond 48 gr. de sulfure de sodium ordin. (Na_2S , 9 H_2O), on y dissout 6 gr. de *Sen fleurs* et dans le produit encore chaud on verse une sol. conc. de 40 gr. d'acide monochloracétique neutralisée par Na_2CO_3 . Il se produit un vif échauffement, et au bout de quelques minutes la réaction est terminée ; le produit contient le sel de Na de l'acide *dithioglycolique* : $\text{COOH-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-COOH}$.

Celui-ci réduit par Zn et l'ac. sulfurique étendu se transf. en l'acide thioglycolique ; la solution aqueuse de cet acide se combine aux diazoïques en donnant des thioglycolates : $\text{X-N}_2\text{-S-CH}_2\text{-COOH}$ que l'ébull. décompose en azote et acide thioglycolique.

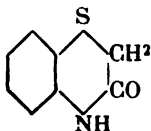
Ces acides thioglycoliques s'obtiennent encore plus facilement en chauffant les mercaptans avec le chloracétate de sodium :



L'acide *o.-tolylthioglycolique* crist. en feuillets ou en aiguilles f. à 108-109°. — Acide *p.-tolylthioglycolique*, feuillets incol. f. à 95° ; la fusion alcaline fournit du p.-thiocrésol. — Acide *o.-nitrophénylthioglycolique*, s'obtient en condens. l'*o.-nitrochlorobenzène* avec l'ac. thioglycolique en présence de soude ; crist. en aiguilles brillantes f. à 162-164°. Chauffé avec la soude, il fournit une huile volatile basique, le méthénylaminothiophénol

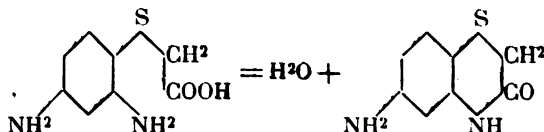


L'acide *o.-nitrophénylthioglycolique* se transf. par réduction en l'anhydride *o.-aminophénylthioglycolique* :



i. à 175-177°. — L'ac. *o.-oxyphénylthioglycolique* est une huile qui a été caractérisée par son sel de Ba, crist. en aiguilles ; l'ac. *o.-chlorophénylthioglycolique* f. à 112°, l'ac. *métachlorophénylthioglycolique* f. à 81-82°, l'ac. *parachloré* f. à 105°, l'ac. *p.-bromophénylthioglycolique* crist. en feuillets f. à 107°, l'ac. *parani-*

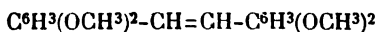
trophénylthioglycolique f. à 156-158°, l'*éther méthylique* f. à 50-51°, l'*éther éthylique* f. à 46-47°. La réduction par l'étain et HCl donne l'*acide p.-aminophénylthioglycolique* f. à 196-197°. L'*acide dinitro-2.4-phénylthioglycolique* s'obtient en condens. le dinitro-chlorobenzène avec l'*ac. thioglycolique*; il f. à 167-168°. L'*éther méthylique* f. à 93-94°. La réduction fournit le *dérivé diaminé* qui se transf. en *anhydride*



Celui-ci crist. en aiguilles brillantes f. à 222-224°; le groupe aminé qu'il renf. est mis en évidence par l'acétylation, qui donne un *dérivé monoacétylé* f. à 257°, et la diazotation, qui nécessite 1 mol. de nitrite. Le diazo se transf. par le chlorure de cuivre en *anhydride p.-chloro-o.-aminophénylthioglycolique* f. à 205°. — L'*ac. phénylthioglycol-p.-carbonique* crist. en aiguilles jaunes f. à 267-269° en se déc.; son *éther diméthylique* f. à 63-64°.

A. WAHL.

Sur le *tétraméthoxy-2.5.2'.5'-stilbène*; H. KAUFFMANN et K. BURR (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2358-2360; 8.6.1907). — Les auteurs ont préparé le *tétraméthoxy-2.5.2'.5'-stilbène*, qui, théoriquement, doit être caractérisé par une forte fluorescence, par la méthode employée par Elbs pour la préparation des dérivés du stilbène. Ils ont condensé l'*éther diméthylique* de l'hydroquinone avec du chloral en solution acétique par l'action de l'acide sulfurique concentré à froid. Le produit de condensation a été ensuite réduit en solution alcoolique et en présence d'ammoniaque par le zinc en poudre; on a obtenu finalement, après des purifications appropriées, le composé cherché, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune pâle, fusibles vers 99°; il correspond à la formule:



Ce composé est doué, en solution alcoolique, d'une très belle fluorescence.

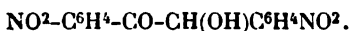
La couleur jaune de ce dérivé a une grande importance au point de vue de la théorie des auxochromes, car cela prouve que le stilbène a acquis la propriété d'être coloré par l'introduction des groupes « méthoxy » ou en d'autres termes que le « méthoxy » agit comme auxochrome..

F. REVERDIN.

Sur la dinitro-2.2'-benzoïne ; J. POPOVICI (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2562 à 2563 ; 8.6.1907). — La transformation de la benzaldéhyde en benzoïne au moyen du cyanure de potassium s'opère très facilement d'après les indications de Zincke, celle de l'o.-nitrobenzaldéhyde ne s'accomplit bien que si l'on observe certaines conditions de concentration, d'échauffement et de quantité de cyanure de potassium.

La dinitro-2.2'-benzoïne qui n'a pas encore été décrite peut être préparée de la manière suivante :

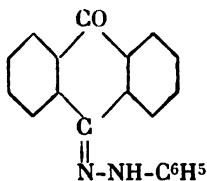
On fait bouillir 1/2 heure au réfrigérant ascendant 20 gr. d'o.-nitrobenzaldéhyde, 2 gr. de cyanure de potassium, 20 gr. d'alcool et 20 gr. d'eau ; après un repos de 24 heures le produit se dépose cristallin ; il fond après purification à 155°.5 et se dissout facilement dans l'acide acétique et le chloroforme ; il est insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole et l'eau. Il correspond à la formule



Sa solution acétique bouillante oxydée par l'acide chromique fournit le dinitro-2.2'-benzile qui cristallise dans l'alcool et fond à 151°.

F. REVERDIN.

Mésodérivés de l'anthracène ; F. KAUFLE et SUCHANNEK (*D. ch. G.*, t. 40, p. 518-532 ; 9.2.1907). — L'anthranol est un corps qui réagit sous deux formes tautomériques ; tantôt comme un phénol, tantôt comme une cétone possédant un groupe méthylénique. Les auteurs indiquent une série de réactions tendant à démontrer la présence de cette fonction méthylénique. L'anthranol n'a pas pu être amené à réagir avec l'isocyanate de phényle qui est un réactif des groupes hydroxyles. L'anthranol se combine en milieu alcalin avec le chlorure de diazonium pour donner un corps crist. en aiguilles rouges légèrement brunâtres f. à 181-182° dont les propriétés corresp. à la formule d'une hydrazone :

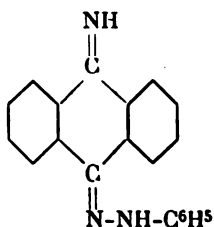


Ce comp. ne réagit pas avec l'isocyanate de phényle, et ne donne pas de dérivé acétylé ; il se dissout dans l'alcool avec une coloration intense. Le produit résult. de l'action du diazobenzène est iden-

tique à la phénylhydrazone de l'anthraquinone. Celle-ci ne peut pas s'obtenir par comb. directe, mais elle se forme en petite quantité lorsqu'on traite la dibromoanthrone par la phénylhydr. en solution dans le benzène à froid. De plus, la nature hydrazonique de l'azoïque est encore démontrée par le fait de sa décomp. par l'acide sulfurique alcoolique qui fournit de l'anthraquinone et de la phénylhydrazine.

Le *p*-nitrobenzène-azoanthranol forme des crist. rouge cinabre f. à 238-240° sol. dans le toluène et l'anisol, plus facilement dans la pyridine, soluble dans les alcalis en bleu foncé. — L'anthranol se combine également avec la nitrosodiméthylaniline en milieu alcool. en présence d'une goutte de pyridine : le *p*-diméthylaminoanile de l'anthraquinone crist. en aiguilles noires f. à 137-138°, l'ac. chlorhydr. alcoolique à 1 0/0, le dédouble déjà à froid en anthraquinone et diméthyl-*p*-phénylènediamine.

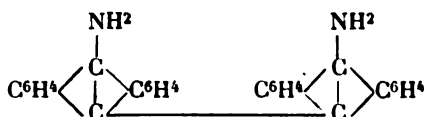
La mésoanthramine qui s'obtient par réd. du mésonitroanthracène se comporte comme l'anthranol. Le chlorure de diazonium solide se condense en sol. alcool. avec la mésoanthramine pour donner l'*anthraquinone-imide-phénylhydrazone*



Elle crist. en crist. bruns, f. à 182-184°, peu sol. dans l'alcool, l'éther, assez sol. dans la benzine, le toluène, elle teint la soie en nuance violette très sensible aux acides. Son *chlorhydrate* forme une poudre crist. rouge à reflets cuivrés. La base est facilement déc. par l'acide chlorhydr. alcool. en donnant de l'anthraquinone, de la phénylhydrazine et de l'ammoniaque; l'*anthraquinone-imide-p*-nitrophénylhydrazone forme des cristaux bruns f. à 239-240° dont le *chlorhydrate* est rouge. — La nitrosodiméthylaniline donne avec la mésoanthraquinone-imine un *p*-diméthylaminoanile crist. en feuillets ou en prismes noirs f. à 118-124°, insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool, l'acétone, le benzène et que les ac. minéraux étendus décomposent en anthraquinone, ammoniacque et diméthyl-*p*-phénylène-diamine.

Les essais de diazotation de la mésoanthraquinone ont montré

que celle-ci n'est pas attaquée par le nitrite de soude en prés. d'un acide ni par le sulfate de nitrosyle, mais réagit avec le nitrite d'amyle en milieu alcool. On obtient un composé incol. crist. en cubes. f. à 201-202° dont l'analyse et le poids moléc. correspondent à un *diamino-bianthryle*



La prés. de deux groupes aminés est rendue probable par la faculté de former des sels biacides ; le *nitrate* :



forme des aig. incol. se colorant en brun à 160°, le *bromhydrate*
forme des crist. cubiques.

A. WAHL.

Sur quelques nouvelles combinaisons alicycliques renfermant du soufre ; W. BORSCHÉ et W. LANGE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2220-2225 ; 8.6.1907). — Les auteurs ont poursuivi leurs recherches précédentes sur le même sujet [*D. ch. G.*, t. 38, p. 2766 (1905) et *Bull.*, t. 36 (1906), p. 1382], par l'étude des trois dérivés suivants :

1° *Acide cyclopentane-sulfonique*. — On l'a préparé en partant du bromure de R-pentyle qui, après avoir été étendu d'éther a été additionné de copeaux de magnésium, puis, lorsque ceux-ci ont été dissous, saturé en refroidissant par l'acide sulfureux. Après avoir retiré du produit de la réaction le cyclopentylsulfinate de magnésium, il a été oxydé au moyen du permanganate de potasse et l'on a obtenu, avec un faible rendement, le *sel de potassium de l'acide sulfonique* C⁵H⁹O³SK. On en a préparé le *sulfochlorure*, ainsi que la *sulfanilide* qui cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne en cristaux incolores et dans l'alcool étendu en longues aiguilles, F. 89,5-90°,5.

2° *Acide hexahydrotoluène-m.-sulfonique*. — Pour obtenir ce dérivé, les auteurs ont d'abord transformé le β-méthylcyclohexanol en *m.-chlorohexahydrotoluène* en le chauffant pendant 5 heures à 100° avec six fois son poids d'acide chlorhydrique fumant. Celui-ci a été ensuite traité en solution dans l'éther en présence de copeaux de magnésium par l'acide sulfureux, puis l'acide sulfonique a été oxydé. Le *sel de potassium de l'acide méthylcyclohexane-sulfonique-3*, qui prend naissance avec un rendement de 50 0/0 de la

théorie, cristallise dans l'eau en feuillets à toucher gras. Le *sulfochlorure* correspondant est une huile, Eb. 143-144°, et l'*acide* lui-même cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles très hygroscopiques, F. 93-94°.

Il se forme, dans la réaction ci-dessus, des produits secondaires neutres parmi lesquels les auteurs ont trouvé du *méthylcyclohexanol* régénéré, du *3.3'-diméthylcyclohexyle*, du *sulfoxyde de 3.3'-diméthylcyclohexyle* ($C^6H^{10}.CH^3)_2SO$. Ce dernier a été oxydé en *sulfone* correspondante ($C^6H^{10}CH^3)_2SO^2$ qui fond à 153°.

3° *Hexahydrothio-m.-crésol*. — Ce produit a été d'abord préparé de la même manière que le cyclohexylmercaptan par réduction du sulfochlorure de méthylcyclohexane au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, mais il est préférable de préparer le β -sulfhydrate de méthylcyclohexyle, par la méthode de Wuyts et Cosyns, c'est-à-dire en faisant réagir le soufre sur le chlorure de méthylcyclohexylmagnésium.

L'*hexahydrothio-m.-crésol* $C^7H^{14}S$ bout à la pression ordinaire de 172 à 174° ; c'est un liquide incolore, fortement réfringent, plus léger que l'eau et doué d'une odeur pénétrante de mercaptan ; il est facilement soluble dans la lessive de soude étendue et donne avec l'acétate de plomb et avec l'oxyde de mercure des mercaptides.

F. REVERDIN.

Sur le terpinène ; O. WALLACH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 575-585 ; 9.2.1907). — L'auteur a préparé à partir du terpinène une série de produits halogénés formant une série parallèle à ceux du limonène ou du dipentène.

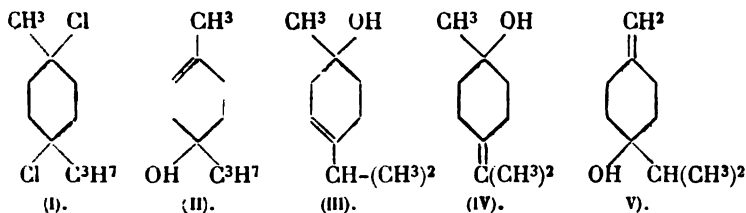
Ces dérivés du terpinène ont été souvent confondus avec les produits halogénés du limonène, pourtant ils en diffèrent comme le montre le tableau suivant :

	Dérivé du terpinène.	Dérivé du dipentène.
$C^{10}H^{16}.2HCl$	f. à 51-52°	f. à 49-50°
$C^{10}H^{16}.2HBr$	f. à 58-59°	f. à 64°
$C^{10}H^{16}.2HI$	f. à 76°	f. à 78-79°

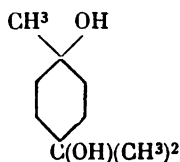
Même avec le terpinène le plus pur que l'on puisse se procurer actuellement, il se forme à côté de ces corps des produits à pt de fus. plus bas. M. Semmler, dans un mémoire récent, a contesté la pureté et l'existence de ces dérivés décrits plus haut. Leur existence est pourtant démontrée par ce fait que le dichlorhydrate de terpinène est déc. par KOH et fournit un *nouveau terpinéol* $C^{10}H^{17}OH$ et une *nouvelle terpène* $C^{10}H^{18}(OH)^2$ f. à 136,5-137°5. A

côté de ce nouveau terpinéol, il se fait aussi du γ -terpinéol et à côté de la nouvelle terpène de la *cis*-terpène ordinaire f. à 117° et de la *trans*. terpène f. à 156° .

En admettant pour le dichlorhydrate la formule (I), il peut donner naissance à une série de 4 terpinéols isomères :



Le corps de formule (IV) est le γ -terpinéol de Baeyer f. à 69° . On pouvait supposer que c'est ce composé qui par fixation d'eau fournit la terpène ordinaire que l'on trouve parmi les produits :

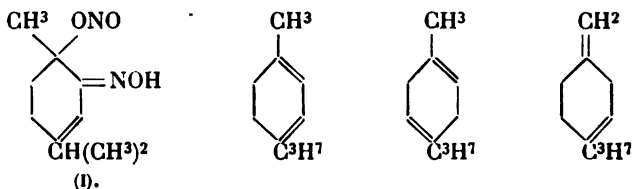


L'expér. a vérifié cette supposition : le γ -terpinéol se transf. en un mélange de terpènes *cis* et *trans* par agitation avec les acides ou les alcalis dans les condit. où il prend naissance à partir du chlorhydrate f. à 52° .

La *nouvelle terpène* f. à 137° qui jusqu'ici se préparait assez difficilement, peut être préparée facilement en traitant les *terpinéols* aussi bien synthétiques que ceux de l'essence de marjolaine par l'acide sulfurique étendu ou en traitant de même le sabinène. L'auteur donne à cette nouv. terpène le nom de *terpinène-terpène*, elle f. à $137-138^{\circ}$ et bout à 250° en se déc. légèrement; HCl au sein de l'ac. acétique la transf. intégralement en chlorhydrate f. à 52° .

II. *Constitution du nitrosite de terpinène et du terpinène.* Le produit d'addition de $\text{N}^{\circ}\text{O}^3$ au terpinène a pour formule $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{N}^{\circ}\text{O}^3$ et est un véritable nitrosite dont le groupement nitreux est susceptible d'être remplacé par des radicaux basiques. C'est ainsi qu'il donne une *pipéridide* $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{NO}(\text{NC}^5\text{H}^{10})$ f. à 154° . L'action des alcalis a été étudiée par Semmler qui prétend transf. le nitrosite d'une façon quantitative en un prod. $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{NO}^3$ f. à 85° . L'auteur obtient au contraire un composé $\text{C}^{20}\text{H}^{34}\text{N}^{\circ}\text{O}^4$ f. à $163-164^{\circ}$.

La réduct. par Na et l'alcool, du nitrosite de terpinène, a fourni déjà en 1900, une cétone $C^{10}H^{16}O$ et une amine. Cette cétone n'est autre que la *carvénone* et la base la *tétrahydrocarvylamine*; la formation de carvénone est des plus faciles à obtenir : on réduit le nitrosite en solution acétique, à 0° par le zinc. De même, la réduct. de la pipéridide fournit la carvénone avec un rend. de 60 0/0, elle a été identifiée par sa semi-carbazone et le dérivé benzoylé de l'oxime; l'oxime elle-même ne peut servir à caractériser la carvénone car elle n'a pas de p. de fus. constant. La constitution du nitrosite de terpinène doit être d'après l'auteur repr. par la formule (I) le terpinène lui-même serait II, III ou IV



C'est à la formule II, que correspondrait le nitrosite.

A. WAHL.

Sur le sabinène et ses relations avec le terpinène; O. WAL-LACH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 585-595; 9.2.1907). — I. *Sur la réfraction moléculaire du sabinène*. Le sabinène se trouve mélangé dans l'essence de sabin avec d'autres hydrocarbures; un échantillon, soigneusement rectifié, possède des constantes concordant avec celles de Semmler.

Semmler..	éb. 162-166°	$d=0,840$	$n_D=1,466$	$\alpha=63^\circ$	$M=44.90$
Wallach...	163-165	0,842	1,467	67,5	44.88

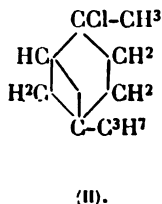
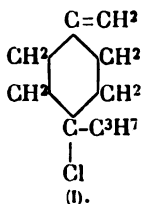
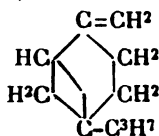
D'après Semmler, la réfract. mol. est comprise entre des valeurs corresp. à un corps à une seule et un corps à 2 doubles liaisons. En réalité cette conclusion est fautive et provient d'une erreur de calcul : un corps à une seule liaison éthylique devrait avoir $[M] = 43.53$, un corps à 2 liaisons éthyliques. $[M] = 45.24$. Si l'on conserve la formule actuelle du sabinène, dans laquelle il y a un noyau triangulaire et si l'on admet 1 double liaison, la réfr. calculée est de 44.23 au lieu de 44.9, que l'on trouve.

II. *Action de HCl sur le sabinène*. Semmler, en faisant passer HCl sec dans une sol. de sabinène dans l'éther anhydre à -18° , obtient un produit éb. 105-110° sous 10 mm. qui se solidifie et f. à

53-54°; ce produit est ident. au dichlorhydrate de terpinène de Wallach qui f. à 52°.

En répétant cette exp., on obtient en n'employant que des dissolvants anhydres un *monochlorhydrate*, comme dans le cas du limonène qui ne fixe que 1 mol. d'HCl quand il n'y a pas d'humidité, mais donne un dichlorhydrate si l'on opère en présence de traces d'eau. Le sabinène, traité par HCl dans CS² sec, donne un monochlorhydrate C¹⁰H¹⁷Cl (éb. 87-92° sous 12 mm.) ne devenant pas solide par refroidissement.

Ce monochlorhydrate répond à l'une des deux formules (I) et (II)



la formule II est celle d'un produit saturé; or, la réf. moléc. correspond plutôt à un corps non saturé.

III. *Action de l'acide sulfurique sur le sabinène.* En agitant le sabinène avec l'ac. sulfurique, il s'hydrate en donnant une nouvelle *terpine* f. à 137° ident. à celle déjà décrite dans le mémoire précédent et un alcool C¹⁰H¹⁷OH, ou terpinéol qui présente les caract. suivants : il bout à 209-212°; $d = 0.9265$, $n_D = 1.4785$ à 19°; $M = 47.09$.

Ce terpinéol donne avec HCl en milieu acétique le dichlorhydrate f. à 52°; oxydé par KMnO⁴, il est transf. en une *glycérine* C¹⁰H¹⁷(OH)³ f. à 114-115°; $[\alpha]_D = +21^\circ 21'$. Si l'oxydat. est poussée plus loin, on obtient un *acide* f. à 200° et une *lactone* qui ont été reconnus identiques à ceux qui se trouvent dans l'essence de marjolaine.

A. WAHL.

Sur le terpinéol de l'essence de marjolaine; O. WALLACH et F. BOEDECKER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 596-600; 9.2.1097). — Les auteurs ont montré précédemment (*Ann. chem.*, 350, 169) que l'essence de marjolaine renferme un alcool C¹⁰H¹⁷OH, qui n'est pas ident. avec le *d-α-terpinéol*; il est caractérisé par ce fait que la fixation de HCl fournit des dérivés du terpinène et non du limonène. C'est cet alcool que Semmler a nommé *origanol*. L'essence de cardamome contient un alcool qui est ident. à celui de l'essence de marjolaine et auquel les auteurs donnent le nom de *terpinéol*.

L'identité de ces deux alcools est démontrée par ce que la fixat. de HCl fournit des chlorhydrates de terpinène, que l'ac. sulfurique dilué les transf. en une terpine f. à 137° et enfin que l'oxydation par KMnO_4 donne une glycérine. Cette glycérine, oxydée dans cert. conditions donne un acide peu soluble $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^6$ crist. en deux modifications, l'une f. à 205-206° et l'autre à 188-189. Ces acides sont facilement convertis en lactones f. à 72-73° et à 64°.

A. WAHL.

Sur le point d'ébullition et la nature du dipentène ; O. WALLACH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 600-606 ; 9.2.1907). — Dans la classification des terpènes établie par l'auteur en 1884, il considérait le limonène et le dipentène comme différents, car le limonène fournit un tétrabromure f. à 104°, le dipentène, au contraire, donne un tétrabromure f. à 125°. Le limonène qui s'obtient facilement pur bout à 175-177°, la fraction des terpènes qui donne le tétrabromure de dipentène bout vers 180°.

Plus tard, l'auteur parvint à démontrer que le dipentène n'est autre qu'un limonène racémique, et que le mélange de limonène *d.* et de limonène *l.* qu'il venait de découvrir fournit un hydrocarbure possédant toutes les propr. du dipentène et dont le point d'ébullition est le même que le limonène actif. Quelle est la cause de la différence de pt. d'ébullition qui existe entre le limonène et le dipentène qui, cependant, sont identiques?

Le dipentène pur a été prép. par ébullition du chlorhydrate de dipentène pur avec de l'aniline; le produit ainsi obtenu bout à 177-178°, un échantillon de limonène inactif formé par un mélange des deux modif. actives bouillait dans les mêmes conditions à 175-176°; il y a donc une diff. de 2°. — 10 gr. de dipentène et de limonène inactif ont été soumis dans des cond. ident. à l'action de Br et ont donné, respectivement, 10 gr. et 8.5 de tétrabromure qui furent reconnus identiques. Ceci montre que le dipentène renf. au moins 85 0/0 de dipentène pur; la nature de l'impureté qui l'accompagne et qui en élève le pt. d'ébull. de 2° n'a pas encore été déterminée.

A. WAHL.

Sur la constitution du terpinène, de l'origanol, du sabinène, du dipentène et de leurs dérivés. (Réponse à M. WALLACH) F. W. SEMMLER (*D. ch. G.*, t. 40, 751-757 ; 23.2.1907). — Long mémoire de polémique au sujet des communications précédentes de O. Wallach.

A. WAHL.

Contribution à la connaissance des parties constituantes des huiles essentielles ; F. W. SEMMLER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 432-440; 9.2.1907). — I. *Sur les acides γ - et α -fencholéniques.* — Quand on traite la fenchone (15 gr.) par le brome (30 gr.) au B.M. en tube scellé pendant 24 h., on obtient après fractionnement la *bromofenchone* : Eb. 125-130° sous 10 mm., $d_{22} = 1.3005$, $n_D = 1.50605$, $\alpha = 10-12^\circ$ pour 10 cm.

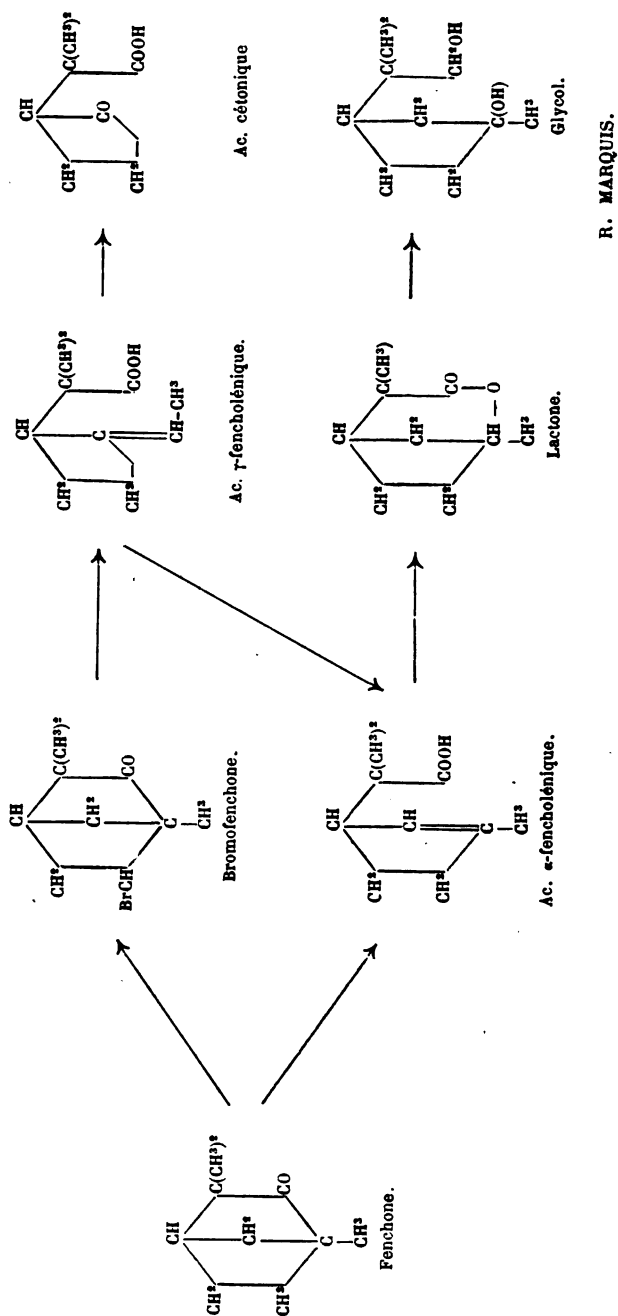
La bromofenchone, traitée par une sol. bouillante de KOH alcoolique donne l'ac. γ -fencholénique, huile visqueuse, éb. 145-146° sous 10 mm., $d_{20} = 1.0087$, $n_D = 1.47838$, RM = 47.13 (calculé pour $C^{10}H^{16}O^3$: RM = 47.82), $\alpha = +52^\circ, 30'$ pour 10 cm. Cet acide donne une *amide* f. à 113-114° et un *chlorhydrate* $C^{10}H^{16}O^3.2HCl$, f. à 90° qui sont identiques à l'amide et au chlorhydrate de l'ac. α -fencholénique. Il donne par réduction un *carbone* $C^{10}H^{20}$ bouillant à 48° sous 20 mm., $d_{20} = 0.7794$, $n_D = 1.43155$, et un acide bouillant dans le vide vers 280°.

L'oxydation à l'ozone permet de différencier nettement l'ac. γ -fencholénique de l'ac. α . L'ac. γ fournit un *acide cétonique* $C^8H^{12}O^3$, huileux, bouillant à 185-187° sous 10 mm., $d_{22} = 1.121$, $n_D = 1.47936$, $\alpha = +22^\circ, 30'$ en sol. alcool. à 25 0/0 pour un tube de 10 cm., dont la *semicarbazone* f. à 192°. L'oxydation managanique de cet acide cétonique donne un acide bibasique f. à 156-157°, qui est vraisemblablement un ac. diméthylsuccinique.

L'ac. α -fencholénique ne donne pas, par oxydation à l'ozone d'ac. cétonique.

L'ac. γ -fencholénique, traité à froid par SO^4H^2 conc., donne une *lactone* $C^{10}H^{16}O^3$ f. à 77-78°, bouillant à 122-123° sous 9 mm., qui se produit ainsi dans les mêmes conditions à partir de l'ac. α . L'oxy-ac. correspondant à cette lactone, f. à 105-107°. Réduite par Na et l'alcool absolu, cette lactone fournit un *glycol* $C^{10}H^{20}O^3$ f. à 58-60°, éb. à 158-161° sous 11 mm.

II. Les formules suivantes expriment les constitutions des produits précédents :



R. MARQUIS.

Sur les oximes du méthylfurfurol; K. FROMHERZ et W. MEIGEN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 403-406; 9.2.1907). — L'action de l'hydroxylamine en présence d'un excès d'alcali sur le méthylfurfurol donne un mélange f. à 51° des deux oximes *syn* et *anti*. De ce mélange, on peut isoler par crist. dans la ligroïne, la *syn*-oxime, aig. blanches f. à 112°, dont le phényluréthane se présente sous deux formes, l'une en écailles jaunes, instable, f. à 101°, l'autre en aig incol., stable, f. à 106-109°.

Le mélange fusible à 51° étant transformé en phényluréthanes, on peut en isoler un phényluréthane crist. en aig. blanches f. à 114°, ainsi qu'un autre en écailles jaunes f. à 94°. Le traitement de ces corps par NaOH régénère la *syn*-oxime. L'oxime *anti* n'a pu être isolée.

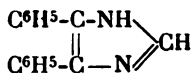
R. MARQUIS.

Rectification relative à la communication de F. Feist, sur les hydroperbromures de pyrone; A. HANTZSCH et O. DENS-TORFF (*D. ch. G.*, t. 40, p. 241-243; 26.1.1907). — La communication dont il s'agit a été publiée aux *Berichte*, t. 39, p. 3659; voir *Bulletin*, t. 2, p. 634. Les auteurs rappellent qu'ils ont obtenu un hydrotribromure de diméthylpyrone (C⁷H⁶O³)³HBr³ bien défini; ils discutent quelques points de théorie.

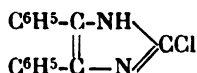
R. MARQUIS.

Sur le diphenylimidazol et sur le diphenyl- μ -chlorimidazol; H. BILTZ (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2630-2636; 8.6.1907). (D'après les expériences de H. Edlefsen).

L' α - β -diphenylimidazol

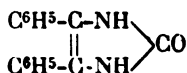


a été préparé par Japp en 1887 par l'action de la formaldéhyde et de l'ammoniaque sur le benzile en solution alcoolique, à chaud. Les auteurs ont étudié une autre méthode de préparation qui consiste à produire d'abord le diphenyl- μ -chlorimidazol



puis à le réduire.

Le diphenyl- μ -chlorimidazol C¹⁵H¹¹N²Cl a été préparé en faisant réagir, en tube scellé, à 135-140°, pendant 4 heures, l'oxychlorure de phosphore sur la diphenylimidazolone



Le produit obtenu cristallise dans l'alcool en fines aiguilles incolores, F. 217°,5 ; il est facilement soluble dans l'alcool, l'acétone, etc., à peine soluble dans le chloroforme et la ligroïne.

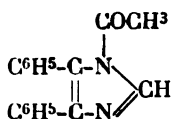
Ce dérivé est décomposé par l'action de l'acide nitrique avec formation de benzile et d'urée.

Son dérivé acétylé fond à 185° ; son chlorhydrate est en longues aiguilles incolores, qui fondent vers 167-168° ; son sulfate cristallise de l'acide sulfurique étendu et fond à 123-124° en se décomposant.

Le diphényl- μ -chlorimidazol n'est pas réduit par l'acide iodhydrique et le phosphore même à 200°, mais en revanche le zinc en copeaux, en présence d'acide chlorhydrique, le réduit facilement. Le chlorhydrate cristallise en belles aiguilles et la base libre fond à 230°, c'est le diphénylimidazol $C^{15}H^{12}N^2$.

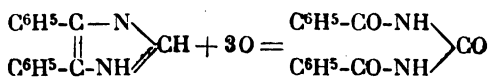
L'auteur a préparé et analysé les sels suivants qui ont déjà été en partie décrits : chlorhydrate, chloroplatinate, sulfate, nitrate, oxalate et picrate.

Le dérivé acétylé du diphénylimidazol :



est en fines aiguilles incolores, F. 149°,5.

Lorsqu'on soumet le diphénylimidazol à l'oxydation au moyen du permanganate de potasse en solution acide, il s'empare de 3 atomes d'oxygène et se transforme en dibenzoylurée

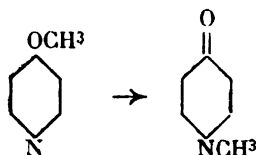


La diphénylimidazolone et la diphényloxytriazine s'unissent entr'elles, en solution alcoolique, éthylacétique ou chloroformique pour former un produit d'addition jaune, F. 258-259° et l'auteur reviendra plus tard sur ce produit, mais il a constaté que le diphénylimidazol donne aussi, avec la diphényloxytriazine, un produit d'addition, qui cristallise dans le chloroforme en aiguilles fines, jaune pâle, F. 184-185°.

F. REVERDIN.

Migration de groupes alcoylés dans la série pyridique ; Hans MEYER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 47-62 ; 16.2.1907). — Le premier exemple de migration d'un radical alcoylé fut donné par Haitinger

et Lieben en 1885 ; ils ont montré que la γ -méthoxypyridine chauffée à 220° , se transforme en un isomère alcoylé à l'azote.

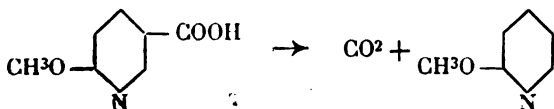


De même, la méthoxylépidine se transforme en *n*-méthyllépidone. On a trouvé également que les éthers carboxylés subissent des transpositions analogues (Kirpal, v. *Bull.*, t. 28, p. 558 ; t. 30, p. 362, 711) en fournissant des bétaines. L'auteur a étudié l'influence des groupes substitués sur les différents éthers de la série pyridique.

Les éthers méthyliques des acides suivants : cinchoninique, α -oxycinchoninique, α -phénylcinchoninique, β -méthylcinchoninique, α -oxy- β -méthylcinchoninique, α -méthylcinchoninique n'ont pas pu être isomérisés ; ils ont été chauffés dans des tubes scellés à des temp. croissantes et sont restés inaltérés ou alors se sont résinifiés.

Essais avec l'acide α -oxyquinoléine- β -carbonique. Cet acide s'obtient facilement en modifiant la méthode de Stuart [*Bull.* (3), t. 1, p. 637, 1889] qui consiste à réduire l'acide o-nitrobenzylidène-malonique par le sulfate ferreux et NH_3 . L'aldéhyde nitrobenzoïque est condens. avec l'acide malonique en milieu acétique bouillant ; le prod. ainsi obtenu est chauffé avec FeSO_4 et NH_3 en sol. dans l'eau et donne avec un rendement de 72 0/0 l'acide *oxyquinoléine-carbonique* ; l'éther méthylique crist. en longues aiguilles f. à 186° ; l'acide *méthoxyquinoléine-carbonique* f. à 182° . Cet acide, chauffé au-dessus de son p. de fus. se solidifie et donne à côté de méthoxyquinoléine, un anhydride qui bouilli avec KOH régénère l'oxyacide ; ce corps ne renferme pas de méthyle lié à l'azote.

Essais avec l'acide α -oxycinchoninique et l'acide α' -oxynicotianique. — L'acide α' -chloronicotianique, chauffé avec le méthylate de sodium à l'autoclave pendant 4 h. à 110° , fournit l'acide α' -méthoxynicotianique crist. en feuillets brillants f. à 173° . Quand on le chauffe vers 260° , il se transforme en prod. f. à 250° , contenant un mélange d'acide α' -oxynicotianique et d' α -méthoxypyridine :



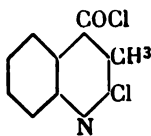
L'*éther méthylique* de cet acide s'obtient en éthérifiant par le diazométhane, il possède une odeur d'anis et f. à 42° ; chauffé en tube scellé au-dessus de 300° il n'est pas altéré. A. WAHL.

Action du chlorure de thionyle sur l'acide quinaldique ; H. MEYER et Richard TURNAU (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 153-162 ; 24.3.1907). — Le chlorure de l'acide quinaldique a été préparé par H. Meyer au moyen de chlorure de thionyle ; ce fait ayant été contesté par Besthorn et Ibelé, l'auteur a repris ses essais et les a déjà confirmés une première fois (*D. chem. G.*, t. 38, p. 24-88). Besthorn et Ibelé ayant alors répété leurs expériences, ont trouvé que suivant que l'on emploie du chlorure de thionyle régénéré de prép. précédentes ou du produit neuf (Kahlbaum), la réaction se fait différemment.

L'acide quinaldique a été soumis une nouvelle fois à l'act. du chlorure de thionyle, et fournit le chlorure de l'acide quinaldique fondant au point indiqué par Meyer. Pour débarrasser le produit brut du chlorure de thionyle qu'il renferme toujours, il suffit de le traiter par l'acide formique qui détruit cet excès ; il se dégage SO₂, HCl et CO. A. WAHL.

Sur les empêchements stériques chez les acides cinchoniques alcoylsubstitués ; Hans MEYER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 33-46 ; 16.2.1907). — Le β -*méthylcinchoninate de méthyle* s'obtient en traitant l'acide corresp. par le diazométhane ou en déc. le chlorure d'acide par l'alcool méthylique ; f. à 77°. Ornstein ayant fait agir le sel d'argent de l'acide sur l'iodeure de méthyle en tube scellé à 150°, a obtenu une poudre insol. dans l'éther et le benzène qu'il considéra comme l'éther méthylique ; en réalité ce produit était formé d'un mél. de bétaine et d'acide. L' α -oxy- β -*méthylcinchoninate de méthyle* s'obtient en traitant le sel d'Ag de l'acide par CH₃I ; Ornstein, en effectuant la réaction, décrit le corps ainsi obtenu comme étant la bétaine. C'est un corps cristallisé f. à 174-175° (Ornstein indique 150-162°).

Chlorure de l'acide α -chloro- β -méthylcinchoninique :



S'obtient en chauffant l'acide corresp. avec du chlorure de

thionyle pendant 5 heures en tube scellé à 100° ; on l'obtient aussi au moyen du pentachlorure de phosphore. Le *chlorure de l'acide phénylcinchoninique* prép. par la méthode au chlorure de thionyle, fournit l'*éther méthylique* f. à 58° et crist. en feuillets blancs, l'*amide* corresp. f. à 155°.

Les autres éthers nécessaires à ces recherches sont l' α -oxy- β -*méthylcinchoninate d'éthyle* crist. en fines aiguilles f. à 167°, l' α -oxy- β -*éthylcinchoninate d'éthyle*, f. à 133-134°.

Les essais préliminaires ayant montré qu'une sol. chaude de carbonate de soude normale est suffisante pour saponifier la plupart de ces éthers, on a opéré de la manière suivante : 1 gr. d'éther fut chauffé avec 10 cc. d'alcool et 60 cc. de carb. de soude normal, au bain-marie bouillant pendant 1 heure. Après refroidissement, on a pesé, soit l'acide se trouvant dans la liqueur, soit l'éther qui est resté insoluble. Les nombres ainsi trouvés ne présentent pas une rigueur absolue mais sont comparables. On trouve ainsi que les éthers de l'acide α -oxycinchoninique, sont beaucoup plus facilement saponifiés que ceux de l'acide cinchoninique lui-même. Ce fait est assez surprenant car d'après Fischer (*D. ch. G.*, t. 31, p. 274, 1898) les éthers deviennent d'autant plus difficilement saponif. qu'ils renferment des groupes capables de donner des sels avec les alcalis.

Tandis que le salicylate de méthyle après un contact de 3 h. 1/2 avec la potasse renferme encore env. 29 0/0 de produit inaltéré, le méthylsalicylate de méthyle est déjà entièrement saponifié après 1 heure de contact.

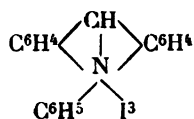
Enfin, une autre conclusion : c'est que parmi les éthers des acides α -oxy- β -alcoyl-cinchoniniques, la difficulté de saponification est beaucoup plus grande lorsque l'alcoyle est un groupe éthyle que si c'est un méthyle ; l'empêchement stérique est de beaucoup plus intense.

A. WAHL.

Sur les combinaisons du N-phénylacridinium ; F. ULLMANN et R. MAAG (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2515 à 2524 ; 8.6.1907). — Après avoir rappelé les recherches de l'un des auteurs et de ses collaborateurs pour préparer les combinaisons du N.-phénylacridinium, recherches qui n'ont pas conduit au but désiré, les auteurs communiquent la méthode qui leur a été suggérée par le fait que l'acridone ainsi que ses dérivés sont transformés par réduction en dérivés de l'acridine.

Ils ont constaté que la N.-phénylacridone traitée en solution amylique par le sodium se transforme facilement en *N.-phényldihydroacridine* $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} > \text{C}^6\text{H}^4$. Cette substance fond à 119°, elle

est en longues aiguilles ou en prismes insolubles dans l'eau et fournit par oxydation, le mieux au moyen de l'iode en solution alcoolique, le *periodure de N.-phénylacridinium* :

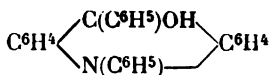


En traitant ce periodure par l'acide sulfureux on obtient l'*iodure de N.-phénylacridinium*, qui fond vers 233° en se décomposant.

Le *chlorure* correspondant et ses sels doubles de fer et de platine ont aussi été préparés par les auteurs.

Une autre méthode de préparation des dérivés du N.-phénylacridinium est basée sur l'emploi de la solution de Grignard.

C'est ainsi que les auteurs ont obtenu le *diphényl-9.10-acridol*, en traitant la phénylacridone par le bromure de phénylmagnésium.



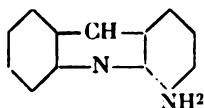
Ce dérivé, après avoir été cristallisé dans la ligroïne, est en gros prismes incolores et brillants, F. 178°. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune avec une forte fluorescence verte, sa solution dans l'acide acétique est jaune et douée d'une saveur amère prononcée.

L'*iodure* est en aiguilles cristallines rouge pourpre et le *chloroplatinate* se précipite en flocons jaunes, lorsqu'on ajoute du chlorure de platine à la solution chlorhydrique du diphénylacridol.

L'*éther méthylique* fond à 184°, il est insoluble dans l'eau, mais les acides étendus le dissolvent en jaune avec fluorescence verte; sa solution sulfurique est jaune avec une très belle fluorescence verte.

La réduction de l'*acridone* en *hydroacridine* s'accomplit aussi d'une manière très nette au moyen du sodium en solution dans l'alcool éthylique ou dans l'alcool amylique. La *dihydroacridine* obtenue dans cette réaction est en jolies aiguilles incolores, F. 169°.

L'*amino-4-acridine*



a été préparée par les auteurs en réduisant directement la nitro-acridone correspondante par le sodium, mais comme les rendements sont mauvais, ils ont préféré préparer d'abord l'amino-acridone puis réduire celle-ci par le sodium en solution dans l'alcool amylique. L'aminoacridine formée a été purifiée par l'intermédiaire de son *picrate* qui est en jolis feuillets brillants ; F. 206° en se décomposant ; ce sel est difficilement soluble dans l'éther et dans l'alcool, facilement soluble dans l'acétone et le nitrobenzène. L'aminoacridine elle-même est facilement soluble dans l'alcool en jaune avec fluorescence verte.

En réduisant la quinacridone par le sodium en solution dans l'alcool éthylique et à l'ébullition, les auteurs ont obtenu la

dihydroquinacridine $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} C_6H_4$ qui, après purification et cristallisation dans l'alcool, est en jolies aiguilles cristallines rouges, F. 243°.

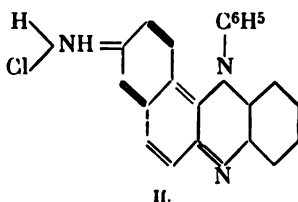
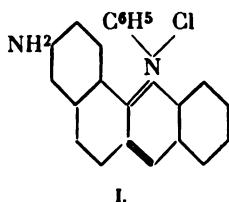
Son *chlorhydrate* est en cristaux bleu d'acier.

Lorsqu'on ajoute à la solution violette de dihydroquinacridine dans l'acide acétique un mélange d'acide acétique et d'une petite quantité d'acide nitrique, il se dépose d'abord le nitrate de la combinaison « leuco » qui se dissout lorsqu'on chauffe en ajoutant de l'acide nitrique ; la solution se colore en jaune, avec dégagement d'oxydes d'azote, et il se dépose du *nitrate de quinacridine*. La base elle-même est en fines aiguilles, faiblement colorées en jaune, F. 245°. Ses solutions sont pour la plupart douées d'une fluorescence verte.

F. REVERDIN.

Sur un nouveau groupement atomique quinoïdique qui peut exister dans les combinaisons oniums ; F. KEHRMANN (*D. ch. G.*, t. 40, (1907) p. 1960-1966 ; 11.5.1907). — L'auteur a déjà été

étonné, il y a longtemps, que le colorant azonium de la formule I,



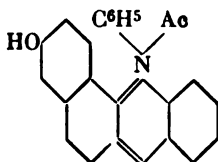
qui dérive de l'isonaphtophénazonium, se distingue nettement dans ses propriétés chimiques et physiques de celui de ses isomères qui ne renferme pas le groupe amino en position para relativement aux atomes d'azote aziniques, et se rapproche au contraire de celui auquel on pourrait attribuer une formule quinoïdique, conformément à la position para du groupe amino, relativement à l'azote nucléaire.

Comme on le voit dans la formule I, les deux azotes trivalents se trouvent en positions 2 et 6 et l'on peut se représenter un groupement atomique bicyclo-p.-quinoïdique comme l'indique la formule II. C'est donc une nouvelle formule, concurrente de la formule de l'azonium et l'auteur cite quelques analogies qui sont en faveur de cette conception.

Il a étudié avec M. Sabo les sels du 7-oxyphényl-iso-naphtophénazonium.

La 6-oxy-1-2-naphtoquinone a été préparée en faisant réagir le chlorure de diazobenzène sur le dioxy-2.6-naphtalène, puis en réduisant la matière colorante azoïque formée ; le chlorhydrate du 1-amino-2-6-dioxynaphtalène ainsi obtenu a été ensuite transformé en oxyquinone correspondante par l'action du perchlorure de fer ; elle est colorée en rouge jaune et se décompose facilement tandis que son isomère, avec l'hydroxyle en 7 est rouge-sang et assez stable. Elle se décompose vers 165°.

Sels du 7-oxyphénylisonaphto-phénazonium



Le chlorure a été obtenu en ajoutant peu à peu de la quinone en poudre à la solution alcoolique du chlorhydrate d'o-aminodiphényl-

amine additionnée d'acide sulfurique étendu et refroidie avec de la glace.

Ce chlorure se dissout dans une petite quantité d'eau distillée avec une coloration jaune orange en se dissociant légèrement. Si l'on agite la solution froide avec de l'éther, celui-ci se colore en bleu pâle ; si l'on ajoute un peu d'acétate de soude, la solution aqueuse devient violet foncé et l'éther bleu pur. La base, mise en liberté en traitant les sels jaunes par l'acétate de soude, est probablement une forme anhydre correspondant aux rosindones ou aux prasindones. La base du 6-oxyphénylisonaphthophénazonium, dans laquelle une transposition p-quinoidique n'est pas possible, se comporte comme on le verra dans une publication ultérieure comme un véritable ammonium. Le *nitrate* assez difficilement soluble cristallise en petits cristaux bruns à reflet métallique vert et brillant.

L'auteur a encore étudié avec M. Werner-Gresly la *condensation de la 6-acétamino- β -naphtoquinone avec l'o-aminophénol*.

La préparation de la quinone nécessaire a déjà été décrite précédemment (*Bull.*, t. 20, p. 936, 1898) ; cette quinone a été condensée avec le chlorhydrate d'o-aminophénol en solution dans l'alcool méthylique en chauffant au B.-M. ; le dérivé acétylé a été traité pour le saponifier par le chlorure stanneux et l'on a obtenu le sel double d'étain de la combinaison leuco ; celle-ci a été oxydée par le perchlorure de fer.

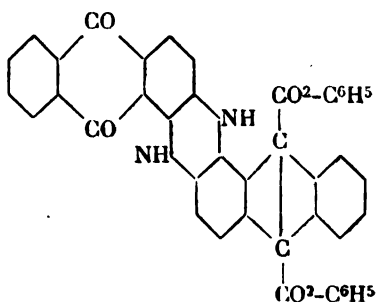
Le *chlorure* de cette base se dissout dans l'eau à la température ordinaire en bleu violet intense ; la solution étendue est bleu indigo. Il se fixe sur le coton mordancé au tannin en bleu indigo. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est violet foncé, elle passe par addition de glace au bleu sale puis au bleu violet ; l'éther élimine de la solution neutre une petite quantité de base en se colorant en rouge, il en extrait davantage après addition d'acétate de soude. La solution aqueuse reste bleue et se décolore lentement avec décomposition totale du colorant. La basicité correspond assez bien à celle de l'isomère connu jusqu'ici, qui est un dérivé aminé du naphthophénazoxonium.

F. REVERDIN.

Recherches sur l'indanthrène et le flavanthrène (V). Sur les produits de réduction de l'indanthrène ; R. SCHOLL, W. STEINKOPF et KABACZNIK (*D. ch. G.*, t. 40, p. 390-393 ; 9.2.1907). — L'indanthrène se dissout dans l'hydrosulfite en présence d'alcali vers 60-70°, en donnant une cuve bleue dont la couleur passe brusquement au brun par l'addit. de zinc. Les deux solutions régénèrent l'indanthrène par oxydation à l'air.

La solution bleue fournit, par refroidissement, un sel de sodium cristallisé lequel est employé dans l'industrie sous le nom d'*indanthrène S* en pâte; l'analyse de ce sel a montré qu'il constitue le sel disodique de la *N-dihydroanthraquinonanthrahydroquinonazine* $C^{23}H^{14}O^4N^2Na^2$.

Le produit bleu soluble renferme en effet deux groupes phénoliques, car agitée avec le chlorure de benzoyle, la sol. se décolore et ppte un corps violet brun solide. Celui-ci, purifié par des lavages à l'alcool, à l'éther et à l'eau bouillante présente la compos. d'un *dérivé dibenzoylé* du dihydroindanthrène ou *o-dibenzoyl-N-dihydro-1.2.2'1'-anthraquinone-anthrahydroquinonazine*.



En réduisant l'indanthrène par l'hydrosulfite et la poudre de zinc, il est difficile d'isoler de la liqueur brune un sel cristallisé; la benzylation fournit un produit qui, après plus. recrist. dans le pseudocumène, forme une poudre crist. brune f. au-dessus de 300° répondant à la formule d'un *tétrabenzoyldihydroindanthrène*.

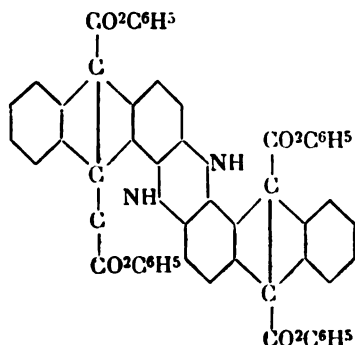
La différence qui existe entre les prod. de réduct. de l'indanthrène par les hydrosulfites seuls et les hydros. et le zinc s'explique parce fait que, dans le premier cas, il se forme un dérivé dihydroxylé et dans le second un dérivé tétrahydroxylé.

A. WAHL.

Recherches sur l'indanthrène et le flavanthrène (VI). Action de la quinoléine et des chlorures d'acides sur l'indanthrène; R. SCHOLL et H. BERBLINGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 395-400; 3.2.1907). — L'indanthrène, par suite de son insolubilité, est à peine attaqué quand on essaie de l'acétyle ou de le benzyler. Cependant, le chlorure de benzoyle en présence de quinoléine à l'ébull. fournit un dérivé benzoylé,

Mais, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, ce n'est pas un dér. benzoylé de l'indanthrène quise fait, mais un *tétrabenzoylhydroindanthrène* et, dans l'espèce, le produit est ident. à celui

obtenu par la benzoyl. de l'hydrindanthrène de la cuve brune, et décrit plus haut :



Le tétrabenzoyl-tétrahydroindanthrène se transf. par ébull. avec la quinoléne en un produit rouge fuchsine qui est l'anthranone-azine.

L'indanthrène, chauffé avec de l'anhydr. acétique, du chlorure d'acétyle et de l' α -quinoléine, fournit un produit crist. en aiguilles brunes microscopiques de *tétracétyl-tétrahydroindanthrène*. Il en résulte que dans l'indanthrène, les hydrogènes des groupements NH ne se laissent pas substituer ; lorsque l'acylation se fait, il y a en même temps réduction et c'est le dérivé o. acylé qui se forme.

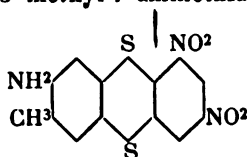
On connaît de nombreux exemples de réactions analogues où les chlorures d'acides, réagissant sur des quinones ou des dérivés quinoniques, agissent à la fois comme réducteurs et acylants.

A. WAHL.

Synthèse d'un thianthrène asymétrique substitué ; J. FRÖHLICH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2489 à 2492 ; 8.6.1907). — L'auteur a observé que le sel disodique du 1-méthyl-2-amino-4.5-phényldimercaptan, découvert par Fichter, et lui-même se condense facilement, en solution alcalino-alcoolique, avec le chlorure de picryle pour donner un dérivé du thianthrène, qui doit correspondre au 1.3-dinitro-6-méthyl-7-aminothianthrène ou au 1.3-dinitro-7-méthyl-6-aminothianthrène.

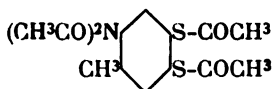
Ce produit est un dérivé du *disulfure de diphenyle de Stenhouse*, récemment dénommé *Thianthrène* par Krafft. Pour l'obtenir on met en suspension dans l'alcool le chlorhydrate du 1-méthyl-2-amino-4.5-phényldimercaptan et l'on y ajoute, à la température du B.-M. de la lessive de soude ; d'autre part on prépare une solution alcoolique bouillante de chlorure de picryle qu'on ajoute à

la première solution, on agite et on laisse reposer. Il se dépose de jolis cristaux rouges à reflet cuivré qui fondent à 203° et constituent le *1.3-dinitro-6-méthyl-7-aminothianthrène*



Ce composé fournit par réduction, au moyen du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique le *1.3.7-triamino-6-méthylthianthrène* dont le chlorhydrate est en aiguilles blanches.

Le dérivé *diacétylé* du *1.3-dinitro-6-méthyl-7-amino-thianthrène* est en cristaux microscopiques, F. 168°. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge-jaune. L'auteur décrit encore le *diacétate de 1-méthyl-2-diacétamino-4.5-phényldimercaptan*

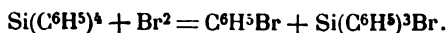


qu'il a préparé par l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude sur le chlorhydrate du *1-méthyl-2-amino-4.5-phényldimercaptan* en faisant bouillir pendant 6 heures. Ce dérivé cristallise dans l'alcool en feuillets, F. 112°.

F. REVERDIN.

Contribution à la chimie du silicium ; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2274-2279 ; 8.6.1907). — Le produit de départ de ces recherches est le *silicium-tétraphényle* préparé autrefois par Polis et qu'il est actuellement facile de préparer puisque l'on peut se procurer le tétrachlorure de silicium.

Lorsqu'on traite le *silicium-tétraphényle* par le brome, en chauffant d'abord au B.-M., puis en tube scellé à 150°, il se passe la réaction indiquée par l'équation suivante :



Le *bromure de triphénylsilicium* formé cristallise en petites aiguilles, F. 118-120°, facilement attaquables par l'eau. En faisant bouillir le chlorure de triphénylsilicium avec de l'eau, Polis avait obtenu, dans un état à peu près pur, le *triphénylsilicol*



Ce produit se forme également lorsqu'on fait réagir à 120° une so-

lution étendue de potasse sur le bromure. Le silicol fond à 148-150° (139-140° Poliss) ; il donne un *éther acétique*, F. 96-97°.

En le chauffant modérément avec de l'acide sulfurique fumant, on le transforme en *acide trisulfonique* dont le sel de baryum, en écailles blanches, a été analysé. Tandis que le silicol lui-même ne peut pas être nitré sans donner lieu à la formation de substances résineuses, l'acide trisulfonique fournit facilement, par l'action de l'acide nitrique fumant, l'*acide trisulfonique de trinitrophénylsilicol*, dont le sel de baryum a été analysé.

Les expériences faites en vue d'éliminer les groupes « sulfo » ont échoué.

L'auteur a aussi préparé le *dibromure de diphénylsilicium* $\text{Si}(\text{C}^6\text{H}^5)_2\text{Br}_2$, en chauffant le monobromure avec la quantité équimoléculaire de brome à 150°. Le dérivé en question retiré du produit de la réaction est une huile qui distille sous 12 mm. P. de 175 à 183°. En faisant réagir le zinc-éthyle sur le dibromure, le brome est en partie remplacé par C^6H^5 et l'on obtient une huile incolore, dont la partie principale distille entre 305 et 320° et correspond à peu près, d'après l'analyse, au *silicium-diphényldiéthyle*.

L'eau décompose le dibromure pour donner une huile qui correspond à peu près à la formule $\text{Si}(\text{C}^6\text{H}^5)_2\text{O}$. Lorsqu'on fait réagir le zinc-éthyle sur le bromure de triphénylsilicium, il se forme, en quantités variables, du *triphénylsilicane* et de l'*éthyltriphénylsilicane*. Le *triphénylsilicane* $\text{Si}(\text{C}^6\text{H}^5)_3\text{H}$ cristallise dans le benzène ou dans l'acétone et fond à 200-203°.

L'*éthyltriphénylsilicane* est facilement soluble dans l'acétone et dans le benzène ; il fond à 72-74°.

F. REVERDIN.

CHIMIE BIOLOGIQUE

Influence de la température sur le travail de la diastase protéolytique et de la zymase dans les cellules de la levure morte ; A. PÉTRUSCHEWSKY (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 251-282 ; 26.1.1907). — Comme levure tuée, l'auteur a employé de la « zymine ». Il a constaté que dans la levure morte abandonnée à l'autolyse, la digestion des matières albuminoïdes par l'endotryp-

tase croît avec la température (de 7 à 32°). En même temps, on observe que la zymase est progressivement détruite.

E. LAMBLING.

Sur le remplacement de l'albumine par la gélatine ; P. RONA et W. MUELLER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 263-273 ; 62.1. 1907). — On sait que, dans une ration d'entretien où l'albumine se trouve abaissée au minimum indispensable, la gélatine ne peut remplacer que le cinquième environ de cette quantité d'albumine, sans doute parce que certains groupements, notamment la tyrosine et le tryptophane, font défaut à la gélatine. Or, Kauffmann (*Arch. de Pflüger*, t. 109, p. 440) a annoncé que ce remplacement de l'albumine par la gélatine peut être poussé jusqu'à 50 0/0, si l'on donne en même temps de la tyrosine et du tryptophane. L'auteur n'a pas pu vérifier ces résultats sur le chien.

E. LAMBLING.

Sur la synthèse des combinaisons organiques du phosphore dans les cellules de la levure de bière morte ; L. IWANOFF (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 281-288 ; 26.1. 1907). — L'auteur a montré précédemment que, pendant la fermentation de la levure (levure sèche) dans des solutions de sucre pur, une partie des phosphates minéraux passe à l'état de combinaisons organiques (*Travaux de la Soc. des Nat. de St-Petersbourg*, t. 34, 1905). Il expose maintenant que les levures mortes (zymine à l'acétone et « hefanol » de la maison Schroder de Munich) produisent le même phénomène, à condition que le liquide contienne les produits de la fermentation alcoolique du sucre. Ces combinaisons phospho-organiques sont pptables par l'acétate de cuivre, et leurs réactions indiquent qu'il y a eu combinaison avec un corps à fonction aldéhydrique ou cétonique.

E. LAMBLING.

Sur la formation d'azote libre pendant les fermentations intestinales ; A. KROGH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50 ; p. 289-292 ; 26.1. 1907). — L'auteur confirme ce résultat, annoncé par Oppenheimer (*ibid.*, t. 47, p. 240), à savoir que la fermentation du contenu intestinal (contenu d'un cœcum de lapin) ne produit pas d'azote. La méthode d'analyse du gaz employée a été celle de Haldane (*Journ. of. Physiol.*, t. 12, p. 465) qui est très exacte.

E. LAMBLING.

Sur une modification particulière du lait par la soude ou la potasse ; F. KRUEGER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 293-302 ; 26.1. 1907). — La coloration rouge que l'on obtient en additionnant le lait de soude concentrée et qu'ont étudiée récemment Cl. Gautier et Morel (*Soc. de Biol.*, t. 50, p. 376) a été observée par l'auteur il y a déjà 12 ans (*Sitzungsber. d. Dorpater Naturforscherges.*, t. 10, p. 432, 1894). Avec les laits de femme, de vache et de chienne, il faut environ 1,2 0/0 de soude, et la coloration apparaît à 45° après 1 h. 1/2, à 14° après 30 h. Un excès d'ac. acétique produit un ppté qui, lavé à l'alcool et à l'éther, est une poudre rouge brique, soluble dans les alcalis avec une coloration rouge et donnant une bande d'absorption entre C et D, avec un maximum $\lambda=555-556$. Le lait de jument, celui de vache, d'abord épuisé par l'éther, la caséine pure ou l'ovalbumine additionnées de lactose ne donnent pas la réaction.

E. LAMBLING.

Sur la diastase glycolytique dans les organismes végétaux ; J. STOKLASA, A. ERNEST et K. CHOCENSKY (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 303-360 ; 26.1 1907). — Les essais ont été fait, dans des conditions d'asepsie très rigoureuse et avec des contrôles par cultures sur gélatine ou dans des bouillons sucrés. Pour les appareils spéciaux employés par les auteurs voy. les fig. du mém. original. La respiration anaérobie des plantes (atmosphère de H) est identique avec une fermentation alcoolique. Ce phénomène n'est pas grandement diminué quand on tue la plante par congélation, mais sa durée est alors très petite. Le rapport entre la respiration anaérobie et la respiration aérobie reste aussi le même. Pour isoler les diastases qui interviennent dans ce phénomène il faut s'adresser à la plante fraîche, que l'on exprime sous 300-400 atm. de pression, et ppter le suc par un mélange d'alcool et d'éther. Cette diastase brute contient, d'après les auteurs, une zymase produisant de l'acide lactique aux dépens du glucose, et une lactacidase transformant l'acide lactique en alcool et en acide carbonique. Pendant la respiration anaérobie des plantes, il se produit, en effet, de l'acide lactique, de l'alcool et de l'acide carbonique que les auteurs ont isolés. Ils ont montré, en outre, que dans l'auto-oxydation de la bouille et des lignites interviennent aussi des diastases.

E. LAMBLING.

Sur les matières extractives du muscle (VII) ; R. KRIMBERG (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 361-373 ; 26.1 1907). — Sur quelques combinaisons de la carnitine : Chloromercurate de carnitine,

$C_7H^{15}NO^3, 2HgCl^2$, prismes microscopiques associés en choux-fleurs, fus. à 196° , sol. à 25° dans 179 p. d'eau. Il se produit aussi, selon les conditions de la pptation par $HgCl^2$, un autre sel, $C_7H^{15}NO^3, HCl, 6HgCl^2$, qui est une huile cristallisant difficilement. Le *chloro-aurate*, $C_7H^{15}NO^3.HCl.AuCl^3$ est en aiguilles microscopiques, F. 150° . La carnitine est peut-être un homologue de la bétaine.

E. LAMBLING.

Sur la réaction du sang au gaïac et sur quelques réactions analogues ; O. SCHUMM (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 374-393 ; 26.1.1907). — L'emploi de l'eau oxygénée dans la réaction du sang au gaïac n'est nullement préférable à celui de l'essence de térébenthine dite ozonisée, si l'on fait usage d'une essence abandonnée pendant longtemps en couche mince dans des vases plats, à la temp. ord. et à la lumière diffuse. L'essence devient alors épaisse ($D = 1.26$), et il faut la diluer avec de l'essence ordinaire jusqu'à $D = 0.95$. On mesure sa puissance oxydante en en agitant 2 cc. avec une solution récente de IK bien pur et épuisant ensuite par l'éther. La solution éthérée est agitée deux fois avec 4 cc. d'eau, puis introduite dans un flacon avec 10 cc. d'eau et titrée avec de l'hyposulfite $N/_{10}$, dont la quantité consommée doit être d'environ 2 cc. On peut aussi agiter vivement un peu d'essence avec du mercure dans un flacon bouché et ajouter 10 gouttes de teinture de gaïac (1 p. de résine et 9 p. d'alcool à 90 0/0) : il doit se produire rapidement une coloration bleue. La teinture doit toujours être préparée au moment du besoin. L'auteur expose ensuite comment la réaction doit être conduite avec l'urine, le suc gastrique, les excréments et il étudie les causes d'erreur occasionnées par la présence de bile ou de diastases, et la valeur des réactions à la benzidine et à la paraphénylène-diamine selon les conditions dans lesquelles on se trouve (taches de sang, urine, excréments, etc.).

E. LAMBLING.

La lipase du suc intestinal et ses caractéristiques ; W. BOLDYREFF (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 394-413 ; 26.1.1907). — Ce suc a été recueilli chez des chiens avec fistule Thiry-Vella, portant sur une longueur de 25 cm. d'intestin prise tout de suite après le duodénum. Il dédouble la monobutyryne, l'huile d'olive et le beurre. Le lait ou les graisses émulsionnées dans de la gomme arabique sont bien mieux saponifiées que les graisses non émulsionnées. Le suc bouilli n'a plus d'effet, et d'autre part les bactéries ont pu être éliminées par filtration sur bougies Chamberland.

Il s'agit donc bien d'une action diastasique. Cette diastase est moins puissante que la lipase pancréatique, elle n'est pas activée par la bile. Le suc des parties inférieures de l'intestin n'a qu'une action lipolytique très faible, mais il contient beaucoup d'amylase et d'invertine. — Index bibliographique. E. LAMBLING.

Sur le dédoublement diastasique des graisses; E. HOYER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 414-435; 26.1.1907). — On sait que quand on abandonne à elles-mêmes pendant quelques jours des semences de ricin écrasées avec de l'eau, on observe après quelque temps une saponification intense, progressant par une série de bonds rapides, et que ce procédé de dédoublement est devenu industriel. Cet accroissement rapide ne commence que quand la masse est devenue suffisamment acide, et il peut être provoqué artificiellement par l'addition d'acide butyrique, oxalique ou sulfurique. L'auteur montre que l'acide qui se forme ainsi naturellement est produit par une diastase soluble dans l'eau (tandis que la diastase lipolytique est insoluble dans l'eau) et que cet acide est un mélange où domine l'acide lactique. La lipase est adhérente au protoplasme cellulaire que l'on peut séparer des autres matériaux cellulaires (grains d'aleurone) par décantation fractionnée d'après le procédé de Nicloux, mais ce procédé ne réussit pas en grand dans l'industrie. On maintient aussi très bien en suspension les particules protoplasmiques actives, tandis que les autres fragments de la cellule se déposent, en se servant de mélanges de benzine, d'éther de pétrole, d'éther d'une part, avec du chloroforme ou du tétrachlorure de carbone d'autre part, et en donnant à ces mélanges une densité de 1.2 à 1.4. Mais ce procédé n'est pas applicable à l'industrie et doit être remplacé en grand par le suivant. Les semences de ricin sont moulues avec de l'eau et le mélange obtenu est centrifugé dans un appareil spécial qui conserve toutes les fractions non lipolytiques, tandis que le « lait diastasique » s'écoule par le haut. On abandonne ce lait à la fermentation pendant 24 heures. Le « ferment » se sépare alors sous la forme d'une crème surnageant un liq. aq. acide, et contenant 38 0/0 d'ac. ricinoléique, 4 0/0 de mat. solides (mat. alb.) et 58 0/0 d'eau. Ce « ferment » est beaucoup plus sensible à l'action des acides que la graisse elle-même. Des lavages à l'eau ne lui nuisent que dans la mesure où ils enlèvent l'acide produit par la diastase soluble dans l'eau. Les sels de manganèse (0,15-0,40 0/0 de sulfate) l'activent nettement. Il se conserve assez bien : Un « ferment » de

5 jours qui saponifiait 75 0/0 d'une huile de lin en 20 h., en dédoublait encore 55 0/0 après 107 jours et 44 0/0 après 15 mois.

E. LAMBLING.

Sur l'oxydation des cholestérines ; J. LIFSCHUTZ (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 436-439; 26.1.1907). — Quand on oxyde une solution à 4 0/0 de cholestérine dans de l'ac. acétique par une sol. dil. de permanganate dans le même véhicule, on distingue dans l'oxydation trois phases que l'on suit très bien à l'aide des colorations et des réactions spectroscopiques du liquide. Aux deux premières phases correspondent des produits amorphes, résineux ; à la troisième un acide dicarbonique, $C^{26}H^{46}O^4$, que l'auteur appelle *ac. chollanique*.

E. LAMBLING.

Sur la présence de l'èrepsine dans le pancréas ; H. M. VERNON (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 440-441; 26.1.1907). — Polémique avec K. Mays (*ibid.*, t. 49, p. 124). Voy. aussi : Vernon, *Journ. of. Physiol.*, t. 30, p. 330.

E. LAMBLING.

Sur l'acide thymonucléique ; I. BANG (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 442; 26.1.1907). — Critique des résultats de Steudel (*ibid.*, t. 42, 43, 46, 48 et 49).

E. LAMBLING.

Sur l'absorption de la lumière par le pigment sanguin ; H. ARON et F. MUELLER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 443-444; 26.1.1907). — Les auteurs ayant obtenu pour le quotient $\frac{a'}{a}$ des coefficients d'extinction du sang, des valeurs très inférieures à celles de l'école de Hüfner, R. von Zeynek a voulu les expliquer par des erreurs dans l'étalonnage du spectrophotomètre, ou par l'altération du sang (F. Badachzi, *ibid.*, t. 49, p. 469. — Aron et Müller, *Arch. f. Physiol.*, 1906, *Suppl.*, 109-132). Or, ces deux explications sont également inacceptables, et il faut renoncer, disent les auteurs, à considérer avec Hüfner, comme altéré tout échantillon de sang donnant pour le quotient en question une valeur inférieure à la moyenne habituelle, mais, au contraire, admettre avec Bohr que le pigment sanguin n'est pas un corps unique, à constantes optiques invariables.

E. LAMBLING.

Réplique ; F. KUTSCHER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 445-448; 26.1.1907). — Polémique avec Gulewitsch et Amiradzibi (*ibid.*,

t. 30, p. 569) à propos de l'identité de la carnosine et de l'ignotine, affirmée par ces auteurs et que Kutscher conteste.

E. LAMBLING.

Sur le mécanisme chimique de l'assimilation des protéiques ; Ch. IGNAKI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 449-471 ; 19.2.1907). — Pour expliquer comment les produits de digestion des protéiques peuvent être fixés par les cellules auxquelles ils sont offerts, l'auteur a recherché si les leucocytes, les éléments cellulaires de la moelle osseuse et la nucléohistone des noyaux des globules de la poule, du thymus et des glandes lymphatiques sont capables de fixer des albumoses lorsqu'on les agite avec des solutions de ces corps. Après cette agitation, on filtre, on lave bien les éléments cellulaires ou l'histone sur le filtre, puis on recherche si une extraction par HCl à 0,36 0/0 enlève de l'albumose au filtre. C'est effectivement ce qui se produit.

E. LAMBLING.

De l'influence de la lécithine sur l'activité des diastases digestives ; S. KUETTNER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 472-496 ; 19.2.1907). — Ajoutée dans certaines proportions à des digestions pepsiques, trypsiques et lipolytiques, la lécithine active ces actions diastasiques ; dans d'autres proportions elle les retarde au contraire.

[E. LAMBLING.

Sur la fixation de la trypsine par diverses substances ; S. G. HEDIN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 497-507 ; 19.2.1907). — Cet exposé est le résumé d'une série de travaux de l'auteur sur la fixation de la trypsine par l'antitrypsine du sérum, le noir d'os et la caséine (Hedin, *Journ. of. physiol.*, t. 32, p. 390 et 468 et *Biochem. Journ.*, t. 1 et 2).

E. LAMBLING.

Le brunissement du jus de betteraves au contact de l'air est-il dû à la présence de tyrosine et d'acide homogentisique? ; E. SCHULZE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 508-524 ; 19.2.1907). — L'auteur n'a pu retirer de ce suc que de très petites quantités de tyrosine et n'y a pas trouvé d'acide homogentisique. Il rejette donc l'explication de Gonnermann (*Arch. de Pflüger*, t. 82 ; p. 289) qui admettait l'intervention d'une diastase transformant la tyrosine en ac. homogentisique, ce dernier se colorant ensuite en brun au contact de l'air.

E. LAMBLING.

Sur la présence de l'ammoniaque dans les plantules et sur la formation de ce corps pendant l'autolyse de ces plantes (I) ; N. CASTORO (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 525-534 ; 19.2.1907). — Les plantules de lupin sèches ou fraîches contiennent un peu d'ammoniaque, 0^{sr},131 de NH³ au maximum pour 100 gr. de substance sèche. Cette quantité est augmentée par l'autolyse antiseptique (toluène-chloroforme) des plantules.

E. LAMBLING.

Sur les matières extractives du muscle (VIII) ; Wl. GULEWITSCH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 535-547 ; 19.2.1907). — *Sur la formation de l'histidine par dédoublement de la carnosine.* La baryte hydratée dédouble la carnosine C⁹H¹⁴N⁴O³ avec production d'histidine. L'équation de dédoublement imaginée par l'auteur prévoit que la fixation d'une molécule d'eau sur la carnosine doit donner 1 mol. d'histidine et 1 mol. d'alanine, mais ce second terme n'a pas encore été isolé.

E. LAMBLING.

Sur l'oxydation de l'acide nucléique ; H. STEUDEL (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 538-539 ; 19.2.1907). — Jusqu'à présent l'existence d'un groupe hydrocarboné dans la molécule des acides nucléiques n'est appuyée que sur la présence de l'acide lévulique parmi les produits de l'hydrolyse de ces acides par l'acide sulfurique (Kossel et Neumann, *D. ch. G.*, t. 27, p. 2221). L'auteur a repris cette étude et il a obtenu par l'oxydation de l'acide nucléique de poisson, un acide bibasique isolé sous la forme d'un sel de baryum, C⁸H⁸O⁸Ba, fac. sol. dans l'eau et qui ressemble à l'acide parasaccharique de Habermann (*Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chem.*, 1880, p. 1029).

E. LAMBLING.

De l'action de l'alimentation sur l'excrétion des acides biliaires et de la cholestérine par la bile ; E. H. GOODMAN (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 91-103 ; 1.1907). — On sait que la question de l'origine de l'ac. cholalique est toujours pendante. Par des essais faits sur une chienne munie d'une fistule biliaire permanente (d'après Dastre) et qui a reçu successivement une purée de globules rouges de sang de cheval, de la viande maigre, de l'ovalbumine coagulée, du sérum de cheval coagulé et de la cervelle de veau, l'auteur montre : 1° que la cholestérine apportée par les aliments (globules rouges) ne peut pas être la source de l'ac. cholalique et de la cholestérine excrétés par la bile ; 2° que sous l'influence des aliments précités, les quantités de bile, d'ac.

cholalique et de cholestérine sont augmentées. Enfin l'ingestion d'ac. cholalique fait monter les quantités de cet acide et de la cholestérine.

E. LAMBLING.

Sur le mode de fixation de la créatine dans le muscle ; F. URANO (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 104-115 ; 1.1907). — Bien que la créatine libre dialyse facilement, des faisceaux musculaires intacts plongés dans de l'eau n'abandonnent que lentement leur créatine. Au contraire avec de la purée de muscles mise dans un dialyseur, la quantité de créatine dialysée est plus de deux fois plus forte. Elle est aussi beaucoup plus forte pour le muscle qui a séjourné 24 à 48 h. sur la glace que pour le muscle frais. En même temps augmente aussi la quantité d'ac. phosphorique dialysée. Il semble donc que la créatine soit fixée dans la fibre sous la forme d'une combinaison lâche que la division mécanique du tissu ou les phénomènes qui accompagnent la rigidité cadavérique suffisent pour défaire.

E. LAMBLING.

De l'influence des acides aminés sur l'excrétion des corps acétoniques ; L. BORCHARDT et F. LANGE (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 116-133 ; 1.1907). — L'un des auteurs s'étant mis en état d'acétonurie par suppression des hydrates de carbone dans la ration, on a constaté que l'acétone (dosée dans l'urine et dans l'air expiré) est augmentée par l'ingestion de leucine (28 et 30 gr.), qu'elle est diminuée par celle d'alanine (25 et 50 gr.) et d'asparagine (50 gr.), enfin que le glococolle (40 et 50 gr.) n'a pas d'action. Le travail contient en outre des considérations sur la position actuelle de cette question de l'origine des corps acétoniques.

E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comporte l'acétylglucosamine dans l'organisme animal ; K. MEYER (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 134-140 ; 1.1907). — Introduite sous la peau chez le lapin, l'acétylglucosamine est très mal utilisée et passe en grande quantité dans les urines. Elle disparaît, au contraire, quand on l'introduit *per os*. Des essais faits sur des animaux en état de diabète phlorizique rendent peu probable que la dégradation de l'acétylglucosamine se fasse par l'intermédiaire du glucose.

E. LAMBLING.

Sur les diastases du placenta ; M. SAVARÉ (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 141-148 ; 1.1907). — Le placenta

humain contient une diastase protéolytique, une amylase, une monobutyrase, des oxydases directes et des oxydases indirectes. On n'a pas trouvé d'invertase, en dépit de nombreux essais, ni de diastase transformant le glycogène en maltose (du moins dans le placenta rendu exsangue), ni de tyrosinase. La présence d'une aldéhydase est douteuse. Enfin le placenta contient une désamidase, agissant sur le glyocolle et la glucosamine, et surtout sur l'asparagine, une érepsine, et, comme le foie, le cerveau, etc., il fait disparaître l'ac. glyoxylique.

E. LAMBLING.

Sur la question de la coagulation du lait par le lab ; B. SLOWTZOFF (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 149-152 ; 1.1907). — Ces résultats qui confirment ceux de Petry (*ibid.* t. 8, p. 339) établissent que l'action du lab ne s'arrête pas à la production de paracaséine, mais se continue par une action protéolytique. Il faut avoir soin de faire bouillir la caséine employée, car elle est toujours accompagnée d'une diastase protéolytique.

E. LAMBLING.

Sur la recherche de quelques diastases dans l'appareil fructifère de la fleur de tan ; H. SCHROEDER (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 153-167 ; 1.1907). — Les corps fructifères de la fleur de tan (*fuligo varians*) renferment une chymosine, une diastase protéolytique et une catalase. On a aussi caractérisé une tyrosinase, mais il n'a pas été possible de la séparer des particules qui la contiennent et de la faire passer en solution. Il en est de même de la diastase qui colore l'ac. gaïaconique.

E. LAMBLING.

Sur les peptones dérivées des albumines ; H. S. RAPER (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 168-182 ; 1.1907). — Dans ce travail qui est une suite de celui de Stookey (*ibid.*, t. 7, p. 590) l'auteur examine la composition de la fraction qui, dans les peptones pepsiques de l'albumine du sang, est pptée par l'iodomercurate de potassium. De cette fraction il a isolé à l'aide de l'isocyanate de phényle un acide bibasique dont l'hydrolyse par HC bouillant a donné une base fondant à 231-233°, un corps sol. dans l'éther et fondant à 110-111°, de la lysine, de l'ac. glutamique, de la proline, de la leucine, de la tyrosine, de l'ammoniaque et de l'aniline (provenant de l'isocyanate de phényle fixé). Le reste du travail se prête mal à un extrait.

E. LAMBLING.

Recherches sur la coagulation du sang (VIII) ; L. LÖEB (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 185-204 ; 2.1907). Il s'agit de recherches sur les conditions de la coagulation du sang chez les invertébrés (homard), dont les résultats ne se prêtent pas à un extrait.

E. LAMBLING.

Sur les plastéines ; J. LUKOMNIK (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 205-214 ; 2.1907). — La pptation de plastéine (par addition de chymosine à une solution concentrée de peptone) est liée à la présence des sels et surtout des sels de Ca. Si l'on élimine ces derniers à l'aide de l'oxalate de K, la pptation est considérablement retardée, car à l'ion Ca se substitue l'ion K, beaucoup moins actif. L'urée exerce la même action retardante. L'auteur estime finalement que la pptation des plastéines est un phénomène secondaire, dont l'absence ne prouve pas qu'il n'y a pas eu formation de ces corps.

E. LAMBLING.

Sur les produits du dédoublement hydrolytique de la caséoplastéine ; L. ROSENFELD (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 215-231 ; 2.1907). — Des plastéines ont été préparées : 1° en traitant au quatrième jour par du lab le produit d'une digestion pepsique de caséine et en recueillant le ppté de plastéine qui s'était formé à 40° pendant les 3 jours suivants ; 2° en recueillant le deuxième ppté de plastéine formé après un nouveau séjour de filtrat à l'étuve à 40° pendant 5 à 7 jours ; 3° en soumettant une partie de ces plastéines à une nouvelle digestion pepsique, suivie d'une nouvelle pptation de plastéine par addition de lab. Ces plastéines sont remarquables par leur forte teneur en carbone (de 58,20 à 58,88 p. 100) et leur faible teneur en N (de 14,16 à 14,49). Parmi les produits d'hydrolyse de ces corps, l'auteur a isolé l'arginine, l'histidine, la lysine, la tyrosine, la leucine, la proline, la phénylalanine, et l'ac. glutamique. De plus la répartition de l'azote (en azote amidé, diaminé, etc.) n'est pas la même dans ces plastéines et dans la caséine.

E. LAMBLING.

Une méthode pour l'étude chimique et biologique d'organes vivants ; W. WIECHOWSKI (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 232-246 ; 2, 1907). — L'organe en question, débarrassé de sang par lavage avec de l'eau salée physiologique, est haché à la machine, puis pressé à travers un ou plusieurs tamis en toile de cuivre de finesse croissante. La purée obtenue est étalée rapidement sur des plaques de verre et séchée dans un courant d'air à

30-37°. On peut obtenir ainsi quatre heures après la mort de l'animal une poudre sèche, qui est ensuite mélangée de toluène et passée à travers un moulin spécial (moulin à broyer les couleurs); de façon à détruire toutes les cellules et tous les noyaux. L'émulsion très stable que l'on obtient ainsi est essorée et le ppté recueilli est épuisé au toluène qui enlève tous les lipoïdes, puis à l'acétone ou à l'alcool *absolu* qui dissolvent les matières extractives. On obtient ainsi des poudres qui contiennent, inaltérées, les mat. protéiques et les diastases du tissu primitif. E. LAMBLING.

Sur les propriétés et sur la préparation de la diastase uricolytique du rein de bœuf et du foie de chien ; W. WIECHOWSKI et H. WIENER (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 247-294 ; 2.1907). — Les poudres d'organes, préparées par la méthode de Wiechowski (voy. le précédent extrait), conservent leur propriété uricolytique d'une manière durable. La diastase uricolytique est une oxydase agissant en milieu neutre ou légèrement alcalin, et non thermostable ; elle perd déjà de sa force à 50°. Les organes contiennent des matières extractives sol. dans l'eau et dans l'alcool qui nuisent à la diastase. L'alcool aqueux, l'urée à 50/0, le sulfate d'amm. produisent le même effet, tandis que le toluène, les fluorures sont sans action.

La diastase ne se trouve pas dans le plasma d'organe préparé par Pohl (*ibid.*, t. 7, p. 381), mais uniquement dans l'émulsion obtenue par écrasement et destruction des cellules. Quand cette émulsion est dialysée contre des solutions faibles de carbonate de sodium, la diastase se dissout en totalité et peut être isolée, presque exempte de matières albuminoïdes. Pour le détail de l'opération, la lecture du mém. orig. est indispensable.

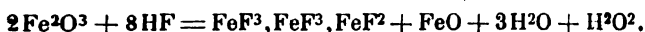
E. LAMBLING.

Les produits de la destruction diastasique de l'acide urique par les organes animaux ; W. WIECHOWSKI (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 295-310 ; 2.1907). — L'acide urique agité à l'état d'urate de sodium avec de l'émulsion de rein de bœuf ou de foie de chien, préparée d'après le procédé de l'auteur (voy. les deux précédents extraits) est entièrement détruit. Le seul produit trouvé a été l'allantoïne. L'ammoniaque et le glyocolle ont toujours fait défaut.

E. LAMBLING.

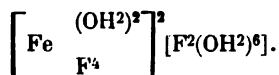
CHIMIE ANALYTIQUE

Sur une nouvelle méthode de dosage du fluor et sur la composition du fluorure de fer ; Ernest DEUSSEN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 163-172 ; 24.3.1907). — Cette nouvelle méthode de dosage consiste à calciner la substance fluorée avec de la chaux pure dans un creuset de platine, à dissoudre la chaux dans un acide et à peser le fluorure de calcium insoluble. Elle a été essayée sur le fluorure de sodium et le fluorhydrate d'ammoniaque. L'auteur s'en est servi pour déterminer la composition du fluorure de fer obtenu en dissolvant Fe dans HF et oxydant par l'ac. nitrique. La compos. trouvée par Scheurer-Kestner corresp. à Fe^2F^6 , 9 Aq. Speranski et Péters trouvent Fe^2F^6 , 6 Aq. En préparant le fluorure de fer par l'action de HF sur Fe^2O^3 , l'auteur, en appliquant sa méthode de dosage du fluor trouve une compos. correspondant à Fe^2F^6 , 10 Aq. La formule de la réaction doit être :



La présence de l'eau oxygénée a pu être décelée.

D'après Werner, ce sel doit être représenté par le schéma.



Ce fluorure Fe^2F^6 se rattache par conséquent à l'oxyde salin de fer Fe^2O^4 .

A. WAHL.

Nouvelle réaction de recherche de l'acide lactique ; W. THOMAS (*Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 540-541 ; 19.2.1907). — Croner et Cronheim ont recommandé, pour la recherche de l'ac. lactique, notamment dans le suc gastrique, à la place de la réaction peu sensible et non univoque de Uffelmann, un procédé indiqué par Vournasos et qui consiste à transformer l'ac. lactique en iodoforme, et à caractériser ce dernier par l'odeur d'isonitrile obtenue par chauffage en présence de potasse et d'une amine (aniline) (*Berl. klin. Woch.*, 1906, n° 34). L'auteur n'a pas trouvé cette réaction suffisamment sensible, et il en propose une autre qui utilise la coloration rouge-brun donnée en présence de l'ac. chromique par l'ac. lactique, mais non par les ac. acétique et

butyrique, l'acétone, l'alcool. 6 cc. de suc gastrique sont chauffés pendant 10 min. au B.-M. avec 3 à 4 gttes d'une sol. d'ac. chromique à 33 0/0. La coloration d'abord jaune du liquide passe au brun. Avec quelques gouttes d'eau oxygénée ajoutées aussitôt après l'ac. chromique, la coloration apparaît déjà à froid, ou tout de suite au B.-M.

E. LAMBIJNG.

CHIMIE INDUSTRIELLE

Remarques sur la théorie des vibrations moléculaires ; G. HELLER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1693-1695 ; 1907). — Après avoir rappelé ses communications antérieures sur ce sujet et discuté les récentes publications de Raschig (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 19, p. 1748 ; 1906) et de Wohl (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2290), l'auteur montre que la théorie des vibrations moléculaires permet une interprétation commode d'un grand nombre de réactions, comme par exemple : la formation du benzoylanthranile par action du chlorure de benzoyle sur l'acide anthranilique en solution pyridique ; la formation de lactones des acides nitrophényllactiques par action de la soude sur les acides nitrophényl- β -bromopropioniques, alors que les acides nitrophényl-lactiques ne peuvent être transformés en lactones.

P. CARRÉ.

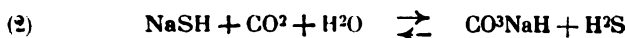
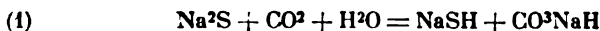
Sur le développement de la théorie de la valence ; Joh. SCHEIBER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1767-1776 ; 1907). — Exposé historique de la conception et des applications de la théorie de la valence.

P. CARRÉ.

· **De l'action du gaz carbonique sur les sulfures de sodium et de calcium, et de l'hydrogène sulfuré sur le carbonate de soude ; E. BERL et A. RITTENER** (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1637-1642 ; 1907). — Lunge a déjà montré que H^2S et CO^2 peuvent se déplacer de leurs combinaisons alcalines ; ce phénomène étant régi par la loi des masses.

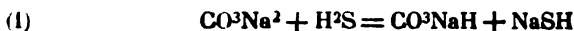
Les auteurs, étudiant l'action d'un courant de gaz carbonique sur une solution de sulfure de Na, ont trouvé que l'hydrogène sulfuré est déplacé en quantité décroissante ; une liqueur renfermant 2^{gr},075 de Na à l'état de Na^2S , soumise 8 h. 3/4 à l'action d'un

courant de CO^2 à la température ordinaire, renferme encore $0^{\text{gr}},12$ de NaSH ; à 80° et après 7 heures, elle en renferme encore $0^{\text{gr}},071$. La marche de l'expérience montre que la réaction du CO^2 sur Na^2S se passe en deux phases et qu'elle doit se formuler :



la deuxième réaction paraissant ne pas devenir totale.

Une étude analogue de la réaction de H^2S sur une solution de CO^3Na^2 montre que cette réaction doit se formuler :



L'étude de la réaction (2) en vase fermé montre que le rapport

$$\frac{[\text{CO}^3\text{NaH}] \cdot [\text{H}^2\text{S}]}{[\text{NaSH}] \cdot [\text{CO}^2]}$$

décroit quand la température s'élève. La décomposition



croît plus rapidement que la décomposition

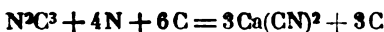
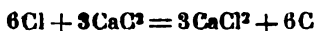


Quant à l'action du CO^2 sur le sulfure de calcium, elle a été trouvée conforme à la réaction connue.

P. CARRÉ.

Sur l'absorption de l'azote par le carbure de calcium ; F. E. POLZENIUSZ (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 958-959; 1907). — L'absorption de l'azote par le carbure de calcium est accélérée par la présence des sels halogénés du calcium ; cette influence activante croît dans l'ordre fluorure, chlorure, bromure et iodure. On observe un phénomène analogue lorsqu'on effectue la réaction en présence d'un sel capable de donner par double décomposition un sel halogéné du calcium.

Si l'on admet que les parties dissociées du sel halogéné de calcium fondu entre en réaction, ces résultats peuvent s'interpréter par les équations suivantes :



P. CARRÉ.

Sur les oxydes de l'azote et la théorie du procédé de 2 chambres de plomb ; G. LUNGE et E. BERL (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1713-1722 ; 1907). — Les critiques de Raschig (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 694 ; 1907) ont engagé les auteurs à reprendre leurs recherches avec des dispositifs expérimentaux un peu différents, afin de montrer la non-valeur des critiques faites à leur expérimentation.

Ils confirment : 1° Que le peroxyde d'azote parfaitement pur se comporte bien envers la soude et l'acide sulfurique concentré, ainsi qu'il a déjà été dit (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 19, p. 807 ; 1906). — 2° Que le bioxyde d'azote mis en contact avec l'oxygène, à la température ordinaire, se transforme directement en peroxyde d'azote sans formation intermédiaire d'anhydride azoteux. — 3° Que l'acide nitrosylsulfurique et sa décomposition, ainsi que la formation intermédiaire de l'acide sulfonitronique, jouent bien le rôle principal dans le processus de l'oxydation réalisée dans les chambres.

P. CARRÉ.

Les vases à concentration de Hartmann et Benker ; A. RICEVUTO (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 960 ; 1907). — Les récipients construits par Hartmann et Benker, pour la concentration de l'ac. sulfurique, présentent la composition suivante : Li, 9.24 0/0 ; P, 0.526 ; S, 0.08, le reste étant formé de fer. L'auteur n'y a pas trouvé traces de manganèse, bien qu'elles soient indiquées comme formées d'un alliage de fer et de manganèse. Il trouve, en outre, ces récipients trop attaquables pour servir à la concentration de l'acide sulfurique.

P. CARRÉ.

La fabrication de la céruse en Angleterre par le procédé Bischof ; A. SALMONY (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 955-957, 971-973 ; 1907). — Ce procédé présente l'avantage d'effectuer toutes les opérations dans des appareils clos, de telle sorte qu'il n'y a pas d'intoxication à redouter pour le personnel. Dans une première chambre dite « chambre à litharge », le plomb est oxydé par l'air. Afin d'éviter la présence d'oxydes d'un degré d'oxydation supérieur à PbO , ces oxydes pouvant altérer la teinte du produit, on réduit ensuite par l'hydrogène à une température de 250-300° dans un appareil appelé « réducteur » ; il se forme ainsi du sous-oxyde Pb_2O qui est transformé en hydrate de plomb par un courant d'air en présence de l'eau, dans une « chambre à hydratation ». L'hydrate de plomb est ensuite envoyé au « carbonateur » où un courant de gaz carbonique le transforme en céruse. — (On

trouvera dans le mémoire original la description des appareils servant à effectuer ces diverses opérations.) P. CARRÉ.

Sur le dosage du gaz carbonique dans le chlore électrolytique et dans le chlorure de chaux; Peter PHILOSOPHOFF (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 959-960; 1907). — Exposé des méthodes décrites dans ce but par Lunge et Rittener, et par Ferchland. La méthode de Ferchland, beaucoup plus simple, consiste à déterminer le volume de chlore par absorption au moyen du mercure, et le gaz carbonique par absorption à la potasse. L'auteur donne quelques résultats d'analyse. P. CARRÉ.

L'emploi du nitrate de calcium dans les fusions oxydantes; A. STUTZER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1637; 1907). — Le dosage du P et du S dans les matières végétales, par fusion oxydante avec CO^3K^2 et NO^3K ou ClO^3K , présente l'inconvénient de donner lieu à des projections, lorsqu'on opère sur des quantités insuffisamment faibles.

On évite cet inconvénient en remplaçant le NO^3K ou le ClO^3K par le nitrate de Ca basique préparé suivant les indications de Birkeland-Eyde. 5 gr. de substance végétale sont fondus dans un creuset de fer avec 50 gr. de ce nitrate de Ca. P. CARRÉ.

Indicateur pour le dosage de l'acide libre dans le chlorure de zinc; C. KIRSCNICK (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 960; 1907). — L'auteur conseille pour ce dosage une solution de carmin d'indigo (60 cc. d'une solution au 1/1000^e sont dilués à un litre), qui est rosé en solution acide et verdâtre en solution alcaline. Il peut aussi servir pour le dosage de l'acidité libre des superphosphates. P. CARRÉ.

Une nouvelle méthode de dosage du nickel; son application à la séparation du Ni et du Co et du Zn; Hermann GROSSMANN et Bernhardt SCHUCK (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1642-1644; 1907). — Pour doser le nickel au moyen de dicyanodiamidine, on opère ainsi : A la solution ammoniacale concentrée du nickel, on ajoute une solution concentrée de sulfate de dicyanodiamidine (2 à 3 gr. pour $0^{\text{r}}5 \text{ SO}^4\text{Ni}.7\text{H}^2\text{O}$); on ajoute ensuite de la soude à 10 0/0 en agitant jusqu'à ce que la solution passe du bleu au jaune; on laisse reposer une nuit et on filtre le précipité de nickel-dicyanodiamidine, qui est transformé en sulfate de Ni, ou mieux, pesé à l'état de $\text{Ni}(\text{C}^2\text{H}^5\text{N}^4\text{O}^2)^2$ après avoir été séché à 115°.

Pour séparer le Ni du Co, on transforme tout d'abord le sel de cobalt en dérivé cobaltique par addition d'eau oxygénée à la solution ammoniacale ; puis on précipite le nickel comme précédemment. Le cobalt resté en solution est dosé par électrolyse.

On sépare de même le Ni et le Zn ; le Ni est précipité par la dicyanodiamidine, tandis que le Zn reste en solution à l'état de zincate.

P. CARRÉ.

Sur l'emploi de la diméthylglyoxime pour le dosage du nickel et la séparation du Ni et des métaux du groupe du sulfhydrate ; O. BRUNCK (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1844-1850 ; 1907). — Le nickel se dose très exactement par précipitation à l'état de nickeldiméthylglyoxime, $C^2H^{14}N^4O^4Ni$. A la solution légèrement acide du sel de nickel, on ajoute de la diméthylglyoxime (4 p. pour 1 p. Ni), puis de l'ammoniaque jusqu'à ce que la solution sente l'ammoniaque. Le précipité est recueilli sur filtre taré et séché à 110-120°. Les sels ammoniacaux sont sans influence sur la précipitation. Cette précipitation peut aussi se faire en liqueur acétique.

Ni et Co. — On dose par électrolyse la somme Ni + CO, et le Ni comme précédemment.

Ni et Zn. — On précipite le Ni, en présence d'une quantité de chlorhydrate d'ammoniaque, suffisante pour empêcher la précipitation du zinc par l'ammoniaque ; le Zn est précipité par H^2S , dans la liqueur filtrée, acidulée par l'acide acétique.

Ni et Mn. — On précipite d'abord le Ni par la diméthylglyoxime en liqueur acétique, et on détermine le Mn dans la liqueur filtrée.

Ni et Fe. — On empêche la précipitation du fer à l'état ferrique par addition d'acide tartrique, et on dose le Ni en liqueur ammoniacale. Le fer est déterminé dans la liqueur filtrée après destruction de sa combinaison tartrique.

Ni et Cr. — On précipite le Ni en liqueur acétique, et on dose le Cr dans la liqueur filtrée.

P. CARRÉ.

La recherche du mercure dans les explosifs ; W. A. HARGRAEVES et W. T. ROWE (*Chem. Ind. Jour.*, t. 26, p. 813 ; 31.7.1907). — Une très faible quantité de bichlorure de mercure (1/200 000) renfermée dans un explosif peut conduire à des erreurs considérables dans l'essai d'Abel ; il est donc nécessaire de pouvoir y déceler les traces de sublimé. Les auteurs ont trouvé que le bichl. de mercure se sublime déjà à une temp. relativement basse qui permet de l'isoler. On mélange 100 gr. d'explosif avec son poids

de talc et le tout est placé dans une fiole conique chauffée dans une étuve à 100°. La fiole communique par un tube avec un flacon laveur contenant 50 cc. d'eau et 0,75 cc. d'ac. sulfurique; on assure un barbottage par une légère aspiration.

Après environ 2 heures, le bichlorure de mercure a passé dans le flacon laveur : on isole le mercure en électrolysant le liquide avec une feuille d'or, à la cathode. S'il y a beaucoup de mercure, on voit le dépôt sur la feuille d'or; s'il y en a peu, il n'est pas apparent. Pour le déceler dans ce cas, on enferme la feuille d'or lavée et séchée dans un tube fermé à un bout que l'on chauffe; le mercure est volatilisé et les vapeurs sont reçues sur une lame de verre que l'on examine au microscope.

A. WAHL.

Recherches sur l'analyse des eaux-de-vie ; Hans KREIS (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 999-1001 ; 1907). — Lorsqu'on se sert de la réaction de Komarowsky pour la recherche des alcools amylique, butyrique et propylique dans les eaux-de-vie, il est préférable de détruire tout d'abord les substances aldéhydiques par ébullition avec la soude (1/2 heure à 1 heure avec de la soude à 5 0/0). On traite alors 10 cc. du spiritueux par 25 à 30 gouttes d'une solution alcoolique d'aldéhyde salicylique à 1 0/0 et par 20 cc. d'acide sulfurique concentré, puis on observe la coloration rouge plus ou moins foncée qui prend naissance. La détermination de ces alcools permet de reconnaître une essence de fruit naturelle des produits artificiels; leur quantité est, en effet, toujours plus grande dans les essences naturelles.

P. CARRÉ.

Sur l'analyse de la cire d'abeilles et sur la résine d'abeilles ; Karl DIETERICH (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 987-988 ; 1907). — On sait que le rendement et l'aspect de la cire d'abeilles diffèrent, suivant qu'elle provient d'une ruche de construction récente ou de construction ancienne. L'auteur a déterminé les caractères de cires provenant de ruches âgées de 1 à 5 ans. Au début, la cire est blanche ou jaune clair; après 5 ans, elle est d'un jaune foncé. Les indices d'acide et d'éther diffèrent très peu; la différence entre les points de fusion peut atteindre 3°, la cire des ruches anciennes fondant le plus bas et présentant aussi un poids spécifique plus faible. On trouvera dans le mémoire original un tableau qui résume ces déterminations.

De la résine d'abeilles (propolis), l'auteur a retiré : 5.96 0/0 de parties volatiles; 12.94 0/0 de produits insolubles dans l'alcool; 64.61 0/0 de résines solubles dans l'alcool; 16.05 0/0 de cire; des

traces d'essence volatile (essence de térébenthine) et des traces de gomme. Dans la résine, on trouve surtout des résines de conifère et des produits aromatiques.

P. CARRÉ.

L'analyse de la cire à cacheter ; H. ENDEMANN (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1776-1778 ; 1907). — La cire à cacheter est souvent falsifiée par addition de résine. Langmuir détermine la proportion de résine ajoutée d'après la variation de l'indice d'iode. L'auteur préfère employer la méthode suivante :

2 gr. de cire sont intimement mélangés avec 10 gr. de sable, puis additionnés de 4 cc. d'alcool et de 30 cc. d'ac. chlorhydrique concentré ; on évapore à sec au bain-marie, on ajoute de nouveau 4 cc. d'alcool et 20 cc. d'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on dessèche la masse à 100-105°. Le résidu est mis à digérer une nuit avec 20 cc. d'alcool ; ensuite on décante sur un filtre et on lave plusieurs fois à l'alcool de façon à employer 150 cc. environ ; la solution alcoolique est recueillie dans une vase taré, puis évaporée, séchée deux heures à 100-102° et pesée. La portion insoluble se compose de cire et d'oxyacides condensés, plus ou moins chlorés et qu'on ne peut peser ainsi.

Les meilleures marques du commerce (marque D. C.) renferment environ 8 0/0 de produits solubles (graisses et résines), 5 0/0 de cire et 87 0/0 d'oxyacides. Une proportion de produits solubles supérieure à 8 0/0 indique une falsification. La méthode appliquée à des mélanges en proportions connues de laque et de cire a donné des résultats satisfaisants. Si y est la quantité p. 100 de produits solubles dans l'alcool, la quantité de résine ajoutée sera :

$$x = y - \frac{(100 - y) \times 8}{92}$$

Par hydrolyse de la cire à cacheter, l'auteur a obtenu : 4.5 0/0 d'alcool myricique ; 8 0/0 d'acides ne se laissant pas condenser par l'action de l'acide chlorhydrique ; 27 0/0 d'un acide cristallisable, soluble dans l'eau ; 65 0/0 d'acides huileux peu solubles dans l'eau. L'analyse élémentaire de l'acide cristallisable correspond à l'acide aleurétique ; oxydé par le permanganate, il donne un acide fusible à 90°,3, qui paraît être un acide trioxypalmitique, $C_{16}H_{32}O_5$. La portion d'acides huileux paraît être un mélange d'acides de la série oléique, mais leur nature n'a pas encore été déterminée.

P. CARRÉ.

Oxydation des amines aromatiques par les sels de manganèse avec formation de matières colorantes ; F. CROMER (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 948-949 ; 1907). — L'auteur indique le mode de recherche suivant de l'atoxyle. 10 cc. d'une solution d'atoxyle à 0.2 0/0 sont additionnés de 10 gouttes d'une solution de chlorure de manganèse à 3 0/0 exempt de fer, puis de 3 gouttes d'ammoniaque à 20 0/0 ; l'oxyde manganoux précipité s'oxyde rapidement à l'air en se transformant en oxyde brun ; en ajoutant alors un léger excès d'acide sulfurique, le précipité se dissout et la liqueur prend une coloration rouge intense. Il faut éviter un excès d'ammoniaque.

Un grand nombre d'amines donnent par cette réaction des colorations qui peuvent servir à les caractériser ; c'est ainsi que l'aniline donne une coloration violette, puis verte ; la m.-toluidine, une coloration bleue, puis violette ; la p.-toluidine, une coloration rouge carmin ; la naphtylamine, une coloration bleue, etc. — (On trouvera dans le mémoire original les colorations que donnent un grand nombre d'autres dérivés aminés.)

P. CARRÉ.

Le point de solidification de la gazoline ; G. L. CABOT (*Chem. Ind. Journ.*, t. 26, p. 813 ; 31.7.1907). — On a placé 10 cc. de gazoline ($d=0.698$ à $22^{\circ},8$) dans un tube à essai plongé dans l'air liquide ; la temp. était mesurée avec un thermomètre contenant du pentane. A -110° , la gazoline était encore parfaitement limpide ; à -122° , elle devient pâteuse et cet état s'accroît au fur et à mesure que le thermomètre baisse. Un autre échantillon ($d=0.713$ à $22^{\circ},8$) est déjà pâteux à -120° et à -147° , il est solide comme de la corne ; à aucun moment, on n'a pu constater la formation de cristaux.

A. WAHL.

Sur la composition chimique des pétroles de la Galicie ; R. ZALOZIECKI et Joachim HAUSMANN (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1761-1767 ; 1907). — Ces recherches ont montré que les pétroles de Galicie sont riches en carbures benzéniques. Il est à peu près impossible de les isoler par distillation fractionnée. Ils ont été séparés et dosés approximativement par transformation en dérivés nitrés qu'il est facile d'isoler ; la séparation de ces dérivés nitrés a permis de caractériser le benzène, le toluène et des xylènes dans la portion bouillant au-dessous de 150° . L'un de ces pétroles (Pagorzany) a fourni jusqu'à 40 0/0 de produits nitrés, ce qui correspond à 21.9 0/0 de carbures aromatiques.

Aucun rapport n'a pu être trouvé entre la présence de ces carbures aromatiques et les autres constituants de ces pétroles. Il

convient cependant de faire remarquer que la teneur en paraffine en est généralement assez élevée, sans être en rapport bien défini avec la quantité de carbures aromatiques. Le tableau suivant résume les déterminations effectuées.

Origine du pétrole.	Poids spécifique. à 15°.	Quantité de produits nitrés p. 100 dans la		Teneur en paraffine.
		fraction distillant au-dessous de 100°.	fraction distillant au-dessous de 150°.	
Wielopole	0,8539	10,15	22,17	0,3
Tarnawa dolna.....	0,8255	12,53	28,7	0,8
Zagorz	0,9072	10,10	17,87	0,5
Rogi	0,8223	10,7	28,80	0,6
Potok	0,8013	—	28,80	0,2
Wankowa	0,8450	25,26	37,1	3
Bitkow, lourd.....	0,8215	—	10,8	0,3
Bitkow, léger.....	0,7646	—	24,4	0
Posieczna.....	0,8050	—	28,25	0
Schodnica	0,8230	11,9	25,60	1
Urycz	0,872	4,9	—	0
Pagorzany	0,826	40	—	10,5
Boryslaw.....	0,846	12,98	34,8	7,5

Quant à la quantité des divers carbures aromatiques qui ont été caractérisés, elle n'a pu être déterminée. Les auteurs font enfin remarquer que les pétroles de Galicie se rapprochent par leur composition des pétroles roumains, les seuls dans lesquels on ait signalé la présence d'une quantité notable de carbures benzéniques.

P. CARRÉ.

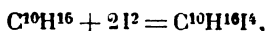
La décomposition des « kaustobiolithes » ; H. STREMMER et F. SPÄTE (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1844-1844 ; 1907). — Sous le nom de « kaustobiolithes », Potonié désigne des produits organiques rencontrés dans la nature et qui proviennent de l'altération par le temps, des résidus de plantes ou d'animaux, des matières humiques, ou encore des résines. Les auteurs ont montré que ces substances fixent lentement l'oxygène sans que le rapport du C à l'H soit changé.

P. CARRÉ.

Sur la conductibilité électrique de quelques carbures et leur emploi dans les lampes à incandescence ; Richard BÖHM (*Chem. Zeit.*, t. 34, p. 985-987, 1014-1015 ; 1907). — Revue des différentes études et des divers brevets relatifs à ce sujet.

P. CARRÉ.

Examen de l'essence de térébenthine ; Anthony Mac GILL (*Chem. Ind. Journ.*, t. 26, p. 847-848 ; 15.8.1907). — Parmi les différentes constantes d'une essence de térébenthine, se trouve l'indice d'iode obtenu par la méthode de Hübl ; la quantité d'iode fixée correspond sensiblement à l'équation.



laquelle exige 373 0/0 d'iode. En pratique, on trouve comme moyenne 384 0/0. En Amérique la méthode de Hübl a été légèrement modifiée par Hanus, mais les résultats ne sont pas identiques dans les deux cas ; la dernière méthode donne un indice d'iode de 200 seulement. Enfin, on peut considérer que l'essence de térébenthine pure a un indice de réfraction de 1.47 à 20°.

A. WAHL.

Sur l'essence de térébenthine finlandaise ; Ossian ASCHAN (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1811-1816 ; 1907). — L'auteur recherche la nature des produits qui donnent à l'essence de térébenthine finlandaise une odeur particulière et une coloration jaune. On trouvera dans le mémoire original les tableaux des distillations fractionnée de cette essence. Il y a caractérisé : des produits aldéhydiques, furfurane, sylvane et diméthylfurfurane ; des carbures benzéniques, benzène, toluène et m.-xylène ; des dicétones grasses, diacétyl, acétylpropionyle ; des éthers méthyliques d'acides gras, parmi lesquels il a caractérisé l'isobutyrate de méthyle ; une petite quantité de furfurol dans la portion 140-160°. La réaction sur le permanganate indique une faible proportion de substances non saturées dont la nature n'a pas été déterminée. On peut aussi s'attendre à y rencontrer des produits quinoniques provenant de la condensation du diacétyl et de ses homologues.

La couleur et l'odeur particulières de cette térébenthine sont donc dues à des composés aldéhydiques, étherés, non saturés et quinoniques. Pour les éliminer, on peut traiter l'essence par le gaz sulfureux ou le bisulfite de soude, par la soude ou par un acide sulfurique de concentration insuffisante pour attaquer les terpènes.

P. CARRÉ.

Extraction de l'essence de térébenthine des résidus de bois ; J. E. TEEPLE (*Chem. Ind. Journ.*, t. 26, p. 811-813 ; 31.7.1907). — L'essence de térébenthine provient de la distillation du bois des conifères, ou de l'opération dite « gemmage » des pins qui consiste à faire dans les arbres, des incisions d'où s'écoule la

résine. Le gemmage se pratique dans le sud-ouest de la France, sur le *pinus maritima*, dans le nord-est de la Russie sur le *pinus sylvestris* et en Amérique sur le *pinus palestris*. La résine ainsi recueillie semble être une sécrétion pathologique due à la blessure des arbres, les tissus qui se trouvent au voisinage des incisions sont eux-mêmes gorgés de résine. Pour extraire l'essence de térébenthine, on soumet la résine à la distillation dans un courant de vap. d'eau, l'essence est volatile et il reste un résidu de colophane.

Quand un pin soumis au gemmage périt, ou lorsque l'arbre doit être abattu, on peut extraire la térébenthine dont le bois est imprégné. Dès 1841, on a breveté la distillation sèche de ces bois qui doit fournir tous les produits obtenus avec les bois durs plus d'autres substances provenant des résines. Les estimations hâtives décrivaient l'opération comme particulièrement rémunératrice et laissant un profit de 250 f. par jour et par corde de bois. De nombreuses usines se sont fondées d'après ces données, mais ont dû être abandonnées ensuite car les rendements annoncés étaient exagérés. On a modifié depuis les conditions de la distillation ; au lieu de la faire à feu nu elle a été faite au bain d'huile, puis à la vapeur surchauffée et enfin à la vapeur ordinaire. La vapeur entraîne l'essence de térébenthine, dont le rendement atteint 12 à 15 gallons (1 gallon = 10 livres anglaises = 4^l,540) par corde de bois. Il existe aux États-Unis environ 80 usines en fonctionnement. Le bois qui a été ainsi dépouillé de sa résine peut servir ensuite à la distillation sèche ; mais comme celle-ci nécessiterait des cornues spéciales, on a essayé de l'utiliser pour fabriquer du papier.

A. WAHL.

Sur le caoutchouc régénéré ; Rudolf DITMAR (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 945-947). — L'auteur a rassemblé les nombreux brevets ayant pour but la régénération du caoutchouc par désulfuration ou par dissolution ; il expose ensuite les propriétés et les usages possibles de ce caoutchouc qui doit être particulièrement exclu des articles hygiéniques.

P. CARRÉ.

CHIMIE GÉNÉRALE

Divisibilité de la valence (I); Hugo KAUFFMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2341-2352; 8.6.1907). — Long mémoire purement théorique et impossible à résumer.

A. WAHL.

Composition des phases solides dans les systèmes à quatre composants; James M. BELL (*Chemistry*, t. 11, n° 5, p. 394-395; 5.1907). — Une méthode pour la détermination de la composition des phases solides qui ne peuvent pas être complètement séparées des eaux-mères par lavage à l'eau a été proposée par Schreinmakers (*Zeit. physik. Ch.*, t. 44, p. 81) et Bancroft (*Chemistry*, t. 6, p. 178). Elle consiste à employer un diagramme triangulaire, sur lequel sont marquées la composition de la liqueur-mère et celle du solide mouillé; la ligne joignant les deux points passe par le point représentant la composition de la phase solide. En déterminant plusieurs de ces lignes, leur intersection donnera la composition de la phase solide. De cette manière, on peut effectuer l'analyse indirecte de phases solides sans les séparer de leur solution; cette méthode n'a été employée que pour les systèmes à trois composants.

On peut l'appliquer aux systèmes de quatre composants par l'emploi de deux diagrammes. Les analyses sont faites pour les quatre composants dans l'eau-mère et dans la phase solide mouillée, à deux points différents pris dans le même champ. Les résultats sont alors portés sur le 1^{er} diagramme, dans lequel les distances aux côtés du triangle représentent le pourcentage de A, celui de B et la somme C + D: le point d'intersection des deux lignes donne le pourcentage de A, celui de B et la somme C + D dans la phase solide. On fait la même construction dans un 2^e diagramme, dans lequel les distances aux côtés du triangle représentent le pourcentage de C, celui de D et la somme A + B. Des deux diagrammes, on peut déterminer graphiquement le pourcentage de chacun des quatre composants.

Cette méthode a été utilisée dans le mémoire suivant et a permis d'établir l'existence de la combinaison $2\text{SO}^4\text{Ca}, 3\text{SO}^4\text{Na}^3$. Bien entendu, si les deux lignes du diagramme se rencontrent sous un très petit angle, une très faible erreur dans l'analyse conduit à une très grande erreur dans la détermination de l'intersection des lignes.

O. BOUDOUARD.

Sur le caractère statique de l'équilibre physico-chimique ; A. GORBOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1216-1229; 1905, fasc. 9). — Examinant les transformations des systèmes univariants et invariants, l'auteur arrive à cette conclusion que l'équilibre physico-chimique a un caractère statique. A. CORVISY.

Sur les acides hypohalogénés et les hypohalogénites. Cinétique des hypoiodites et hypobromites en solution fortement alcaline ; A. SKRABAL (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 319-382; 11.5. 1907). — Très long mémoire impossible à résumer.

Solubilité de certains sels dans les sels alcalins ; F.-K. CAMERON, J.-M. BELL et W.-O. ROBINSON (*Chemistry*, t. 11, n° 5, p. 396-420; 5.1907). — Les expériences ont été faites à 25° et ont porté sur divers systèmes.

1° *Chlorures de sodium et de calcium, eau.* — Le chlorure de calcium solide n'existe pas au contact de solutions de chlorure de sodium, excepté pour les très faibles concentrations en chlorure de sodium et pour les très grandes concentrations en chlorure de calcium. Il est donc très probable que le chlorure de calcium n'existe pas dans les conditions ordinaires d'alcalinité.

2° *Chlorure de sodium, sulfate de sodium, eau.* — Ce système présente trois courbes de solubilité, une pour les solutions en contact avec le sulfate de sodium décahydraté, l'autre pour les solutions en contact avec le sulfate de sodium anhydre, la troisième en contact avec le chlorure de sodium. Ce système est le point de départ des systèmes plus complexes étudiés dans ce travail.

3° *Chlorure de sodium, sulfates de sodium et de calcium, eau.* — En plus des régions trouvées dans le système précédent, on doit ajouter celles correspondant au gypse et à un sulfate double de Na et de Ca qui répond à la formule $2\text{SO}^4\text{Ca}, 3\text{SO}^4\text{Na}^2$.

4° et 5° *Chlorure de sodium, carbonate de calcium, eau.* — La solubilité du carbonate de calcium dans les solutions de chlorure de sodium a été étudiée avec et sans anhydride carbonique ; la présence de ce gaz augmente beaucoup la solubilité du carbonate de calcium.

6° *Sulfate de sodium, carbonate de calcium, eau.* — La solubilité du carbonate de calcium augmente très peu avec la teneur en sulfate de sodium.

7° *Sulfate de sodium, chlorure de sodium, carbonate de calcium, eau.* — Expériences faites sans acide carbonique libre. Les courbes

relatives à ce système différent très peu de celles du système 2 ; il n'y a qu'une nouvelle région, celle du carbonate de calcium.

8° *Chlorure de sodium, sulfate de sodium et de calcium, carbonate de calcium, eau.* — Résultats analogues à ceux du système 3 ; aucune nouvelle région quoique chacune d'elles représente une solution en contact avec deux phases solides ; le carbonate de calcium forme toujours une de ces phases.

9° *Chlorure de sodium, sulfates de sodium et de calcium, carbonate de calcium, eau saturée de CO².* — Résultats analogues à ceux de 8°. Malgré l'introduction d'un nouveau constituant, comme on s'est imposé la condition que la pression de la phase vapeur serait égale à la pression atmosphérique, la variance reste la même que celle du système précédent.

O. BOUDOUARD.

Nouveau mode de catalyse ; accélération de la réaction entre les acides bromique et iodhydrique par l'acide chromique ; Robert H. CLARK (*Chemistry*, t. 41, n° 5, p. 353-362 ; 5.1907). — La présence de l'air n'a aucun effet sur les résultats des mesures, et les petites quantités d'iode mises en liberté pendant la réaction exercent peu ou point d'effet sur les vitesses de réaction.

L'addition de bichromate de potassium dans une solution contenant les acides bromique et iodhydrique produit une nouvelle réaction consistant dans la mise en liberté d'iode à une vitesse proportionnelle aux concentrations du bromate, de l'iodure, du bichromate et de l'acide, sans réduction du bichromate. La réaction normale, dont la vitesse est proportionnelle à la concentration du bromate et de l'iodure et au carré de la concentration de l'acide, n'est pas affectée par la présence du bichromate.

Les phénomènes d'oxydation des acides iodhydrique et bromhydrique par les oxyacides des halogènes — à part celui relatif à l'acide iodhydrique et à l'acide bromique —, ne sont pas modifiés par la présence du bichromate de potassium. Quoique à tout autre point de vue, cinétique ou chimique, les réactions de ce groupe se ressemblent parfaitement, il y a donc une différence dans le cas particulier de catalyse ci-dessus indiqué.

O. BOUDOUARD.

Sur le calcul des constantes physico-chimiques ; H. Stanley REDGROVE (*Chem. News*, t. 95, p. 301-302 ; 6.1907). — Ce mémoire renferme diverses considérations sur les constantes thermo-chimiques des hydrocarbures.

A. HÉBERT.

Sur la décharge d'électricité négative du calcium chaud et de la chaux; Frank HORTON (*Chem. News*, t. 95, p. 277; 6.1907). — L'auteur a effectué diverses expériences dans lesquelles il a comparé la perte négative du calcium chaud à celle du platine et de la chaux dans des conditions analogues. Il a étudié d'abord la perte négative d'une bande de platine chauffée par un courant électrique; cette bande a été ensuite couverte de calcium métallique par sublimation d'un fil de calcium chauffé électriquement, situé dans le tube de décharge près de la cathode. On a déterminé à diverses températures la perte négative de cette bande couverte de calcium. On a laissé ensuite rentrer de l'oxygène pur dans l'appareil, ce qui oxydait le calcium à l'état de chaux; l'excès d'oxygène était enlevé et la perte négative mesurée. On introduisait enfin de l'hydrogène dans l'appareil et on a recherché l'effet de ce gaz sur la perte négative. Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

1° Les expériences avec la cathode de platine montrent que la perte négative du platine dans l'hélium ou l'argon à basse pression est pratiquement la même que dans l'air ou l'oxygène; 2° La perte négative du calcium est plus grande que celle du platine à la même température; 3° En oxydant le calcium déposé sur la cathode à l'état de chaux, il se produit une grande augmentation de perte négative, contrairement à ce qu'on pouvait supposer, l'oxygène étant électronégatif; 4° La perte négative de la chaux dans l'hydrogène est bien plus considérable que dans l'air ou dans l'hélium.

A. HÉBERT.

Observations au sujet de la volatilité dans divers groupes de composés; L. HENRY (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 55-64; 1907).

Sur les composés méthyléniques; L. HENRY (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 65-83; 1907).

La passivation et l'activation du fer; Henry L. HEATHCOTE (*Chem. Ind.*, t. 26, p. 899-917; 8.1907). — L'auteur décrit et discute d'une façon très détaillée les recherches qu'il a faites sur la passivation et l'activation du fer. Il montre qu'il y a un rapport intime entre les phénomènes observés quand on emploie des liquides pour passiver ou activer le fer, d'une part, et ceux qu'on provoque par l'emploi des courants, d'autre part. Il résulte de là que le phénomène de la passivation est toujours électrolytique; lorsqu'il

n'existe pas de courant externe, il se développe un courant local d'une partie à l'autre de la surface.

A. HÉBERT.

Sur la thermo-chimie des spectres de flammes aux températures élevées ; W. N. HARTLEY (*Chem. News*, t. 95, p. 265, 277 et 289 ; 6.1907). — L'auteur est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Les oxydes de calcium, de strontium et de baryum ne sont pas dissociés par la chaleur seule, parce qu'ils ne présentent pas de spectre dans une flamme d'oxyde de carbone ; 2° Ils sont réduits par l'action combinée de la chaleur et de l'hydrogène dans la flamme oxyhydrique et par l'action du cyanogène dans la flamme du cyanogène ; 3° La coloration de la flamme est due au métal, parce que le spectre de flamme de la chaux est le même que celui du calcium et parce que les chaleurs de formation de la chaux, de la strontiane et de la baryte ont presque la même valeur et que là où l'oxyde de calcium peut être réduit, les autres oxydes doivent subir une réduction semblable.

Le même spectre se produit si le composé de strontium ou de baryum introduit dans la flamme est un sulfure ou un oxyde ; mais il est possible que le sulfure de baryum soit converti en oxyde par la vapeur d'eau de la flamme. L'explication, donnée par Lénard, de la coloration de la flamme par les sels alcalins, ne semble pas être applicable à la coloration de la flamme de l'oxyde de carbone par les sels halogénés des métaux alcalins-terreux. A. HÉBERT.

Étude des sels perhalogénés (1^{re} partie) ; Charles Kenneth TINKLER (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 996-1004 ; 6.1907). — La formation connue de périodures par addition d'iode à une solution d'un iodure a été étudiée au moyen du spectre d'absorption ultra-violet des solutions. Tandis que, ni les solutions aqueuses d'iode centi-normales, ni les solutions diluées d'iodures, ne présentent d'absorption caractéristique dans l'ultra-violet, les solutions aqueuses d'iode, après addition d'iodures variés, donnent toutes le même spectre qui présente une assez grande absorption générale et deux bandes d'absorption.

Les solutions d'iode, auxquelles on ajoute des bromures ou des chlorures solubles variés, fournissent un spectre dénotant évidemment la présence de composés d'addition des sels halogénés avec l'iode.

L'examen du spectre des solutions indique qu'avec des quantités équimoléculaires d'iodure, bromure ou chlorure de potassium,

la combinaison se forme le plus rapidement avec l'iodure et le moins rapidement avec le chlorure. Par addition d'acides iodhydrique, bromhydrique ou chlorhydrique à la solution aqueuse d'iode, les spectres des solutions sont les mêmes que ceux des solutions contenant les sels métalliques correspondants.

A. HÉBERT.

Les transformations chimiques produites dans les gaz soumis à l'action de la lumière ultra-violette; David Léonard CHAPMAN, Samuel CHADWICK et John Edwin RAMSBOTTOM (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 942-952; 5.1907). — Les auteurs ont imaginé un appareil spécial pour l'étude des transformations chimiques apportées dans les gaz sous l'influence de la lumière émise par une lampe à mercure; les essais ont porté sur la conversion de l'oxygène en ozone, sur la réaction entre l'oxyde de carbone et l'oxygène, sur la décomposition de l'acide carbonique. On a déterminé, dans chaque cas, l'effet de la présence de quantités variées de vapeur d'eau.

L'acide carbonique sec est décomposé par la lumière ultra-violette, le pourcentage de la décomposition étant augmenté par une réduction de pression; mais, dans les mêmes conditions, le gaz humide, sous une pression quelconque, reste pratiquement sans transformation.

La contraction relative d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène est pratiquement indépendante du degré de dessiccation des gaz, ce qui serait dû au fait que, bien que la présence de vapeur d'eau pousse à la formation d'acide carbonique, il en résulte une réduction équivalente dans la production d'ozone.

A. HÉBERT.

Sur la théorie de la fluorescence et de la coloration de Kauffmann; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1572-1577; 27.4.1907). — L'auteur conteste que la théorie de la luminescence de Kauffmann puisse servir à déterminer la constitution de substances organiques; elle est, en effet, basée, sur le fait que les corps deviennent ou ne deviennent pas lumineux sous l'influence des rayons de Tesla. Or, des expériences mêmes de Kauffmann, il résulte que l'on ne peut déduire aucune règle précise, car certains groupements ou certains éléments favorisent, dans certains cas, la luminescence et la contrarient, au contraire, dans d'autres. De plus, Kauffmann prétend avoir conclu que le groupement sulfonique est fluorogène dans l'hydroquinone, tandis que, dans les 2 autres dioxy-

benzènes, il ne l'est pas. Les expér. de l'auteur montrent que les sels de l'acide résorcine-disulfonique et de l'acide pyrocatechine-sulfonique sont également fluorescents; il conclut que les relations, qui existent certainement entre la constitution chimique et la fluorescence, sont encore actuellement trop peu connues pour que l'on puisse utiliser la faculté d'être fluorescent comme un moyen de déterminer la constitution d'un corps. Enfin, l'auteur combat encore quelques conclusions de Kauffmann relatives aux éthers de la nitrohydroquinone.

A. WAHL.

La théorie des auxochromes et de la fluorescence. Réponse à M. Hantzsch; Hugo KAUFFMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2338-2340; 8.6.1907). — De même que, dans son dernier mémoire, Hantzsch reprochait à Kauffmann de donner des citations inexactes et contestait à la théorie de la fluorescence tout intérêt, l'auteur retourne les mêmes arguments à Hantzsch. Quant aux expér. de la fluorescence des acides sulfon. de la résorcine et de la pyrocatechine, elle est niée une première fois par Kauffmann, affirmée, au contraire, par Hantzsch de la façon la plus nette et, enfin, contestée une nouvelle fois par Kauffmann.

A. WAHL.

Expériences de cours relatives à la théorie des auxochromes. Le groupe sulfonique comme fluorogène; Hugo KAUFFMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 838-843; 9.3.1907). — Les trois dioxylbenzènes présentent des propriétés très différentes que l'on peut montrer de la manière suivante : On place une petite quantité de ces produits dans des tubes à essais et l'on ajoute de l'ac. sulfurique concentré. On chauffe quelques instants à la flamme directe d'un Bunsen, puis on verse dans une grande quantité de carb. de sodium étendu. Dans le cas de la pyrocatechine et de la résorcine, on ne voit rien de particulier; dans le cas de l'hydroquinone, on constate une fluorescence violette intense; celle-ci est encore plus nette avec la soude caustique et devient alors bleue.

L'action de l'ac. sulfurique produit des acides sulfoniques et la propriété particulière de l'hydroquinone s'explique par la théorie des auxochromes de la manière suivante : les auxochromes exaltent la luminescence du noyau benzénique qui est alors transf. en luminophore; cette exaltation a lieu quand les auxochr. sont en para, comme c'est le cas pour l'hydroquinone. L'auteur a déjà montré que, sous l'infl. des rayons de Tesla, l'hydroquinone devient fortement lumineuse, tandis que ses isomères le deviennent à peine.

La fluorescence est produite lorsqu'on introduit dans un groupement luminophore un groupe fluorogène. Le groupe sulfonique est-il donc fluorogène? On connaît des exemples d'acides sulfoniques du p.-aminophénol, de la p.-phénylènediamine, qui présentent à un haut degré la fluorescence. La diméthyl-p.-phénylènediamine se montre aux rayons de Tesla comme fortement lumineuse et le noyau est, dans ce composé, fortement luminophore; le fait que son acide sulfonique est fluorescent montre la capacité fluorogène du groupe SO^3H . L'hydroquinone, chauffée pendant 2 h. avec 3 à 4 p. d'acide fumant ($d = 1.895$), fournit un gâteau sol. que l'on chauffe avec 7 à 8 p. d'acide acétique jusqu'à dissolution; après refroidissement, on ajoute un vol. égal d'éther et laisse refroidir.

L'acide hydroquinone disulfonique crist. en aiguilles blanches; son sel de potassium crist. avec $4\text{H}_2\text{O}$ et présente une belle fluorescence violette. La fluorescence est toujours plus forte chez les sels que chez les acides sulfoniques libres; comme en sol. diluées, ce sont les mêmes ions qui produisent la fluorescence; il faut admettre que la présence des ions H^+ diminue la fluorescence. La fluor. de l'acide hydroquinone-disulfo. rappelle celle de l'acide hydroq.-dicarbonique, et l'auteur tire même de ce fait un argument relatif à la constitution du prod. d'oxydation de l'éther succinylsuccinique. D'après Hantzsch, ce composé serait un isomère de l'acide dioxytéréphtalique; la fluorescence de ses sels le range, au contraire, à côté des dérivés de l'hydroquinone, opinion conforme à celle de Baeyer et Nef.

A. WAHL.

Relations entre la couleur et la constitution des acides, des sels et des éthers; Hugo KAUFFMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 843-846; 9.3.1907).—Mémoire relatif à une polémique avec M. Hantzsch. D'après Hantzsch, « chaque fois que la coloration d'un corps se produit ou qu'elle subit un changement, cela est dû à une transposition moléculaire ».

Cette conclusion est combattue par l'auteur, qui a montré que les dérivés nitrés des éthers de l'hydroquinone ont une couleur propre indépendante de toute transposition; Hantzsch a montré, au contraire, que l'aldéhyde salicylique fournit deux espèces de sels, les uns colorés et les autres incolores; ces derniers dériveraient de l'aldéhyde salicylique ordin., les colorés d'une modif. quinonique.

L'auteur a préparé l'aldéhyde diméthoxy-2.5-benzoïque par la méth. de Gattermann; elle crist. en aiguilles faiblement jaunes;

les solutions sont jaunes dans les liquides dissociants et incol. dans les liq. associants. Si l'on compare cette aldéhyde à l'aldéhyde benzoïque, on voit que les sol. de celle-ci sont incolores, le fait est bien connu ; l'introduction de deux méthoxyles en para produit la coloration ; celle-ci est donc due à la prés. des auxochromes.

A. WAHL.

L'action chimique de l'émanation du radium (1^{re} partie). Action sur l'eau distillée ; William RAMSAY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 931-942 ; 5.1907). — Rutherford avait constaté que l'émanation du radium, en décroissant, dégageait une grande quantité de chaleur ; l'auteur a obtenu une confirmation qualitative de ce fait. Les quantités relatives d'hydrogène et d'oxygène produites par l'action du bromure de radium sur l'eau et atteignant 32 cc. de gaz tonnant par gramme de radium pour une centaine d'heures, ont été mesurées, ainsi que l'excès d'hydrogène dont la valeur moyenne est de 5.51 0/0 du gaz total. L'auteur ne pense pas que l'hydrogène soit un des produits de dégradation du radium ; il a étudié d'autres hypothèses pour expliquer l'excès d'hydrogène.

L'action de l'émanation seule sur l'eau la décompose aussi en gaz tonnant accompagné d'un excès d'hydrogène ; l'émanation, mélangée au gaz tonnant, produit sa combinaison. A. HÉBERT.

Sur les actions chimiques des rayons cathodiques ; J. STERBA (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 397-409 ; 11.5.1907). — L'action des rayons cathodiques a été étudiée sur un certain nombre de sels purs. Le chlorure de sodium purif. avec grandes précautions a été soumis à l'action des rayons cathod. dans un appareil renfermant une électrode en aluminium et construit de telle manière que les gaz qui peuvent se former soient obligés de passer sur du mercure chimiquement pur. Après deux jours de traitement, les parties du NaCl les plus exposées aux rayons, ont pris une teinte bleu noir. L'opération dut être interrompue par suite de l'attraction qu'exerce la cathode ; les cristaux furent précipités sur le métal où ils devinrent lumineux. Les parties noircies du NaCl possèdent une réaction alcaline et sont très hygroscopiques. Pendant l'expér., le mercure de l'appareil se recouvre d'une pellicule blanche de chlorure de mercure. Le chlorure de sodium est donc dissocié en chlore et sodium. Il existe dans la nature du NaCl, naturellement coloré en bleu ; pour vérifier si sa coloration est due à du sodium, l'auteur a examiné les gaz qui se dégagent lorsqu'on le dissout dans l'eau bouillie ; s'il y a du sodium, ces gaz doivent être riches

en hydrogène. Les gaz dégagés par le sel bleu naturel contiennent 5 0/0 d'hydrogène ; du sel blanc, dans les mêmes conditions, dégagé des gaz ne renf. que 1.5 à 2 0/0 d'hydrogène, ce qui correspond à une teneur en Na de 0.00011 0/0. Le sel gemme brun est sensible à l'action de la lumière et sa couleur passe du brun au vert, puis au violet améthyste.

Le nitrate de sodium, soumis à l'action des rayons cathodiques, se colore, devient hygroscopique et possède alors une réaction alcaline. Le sulfate de sodium se colore également, devient hygroscopique et dégage alors, lorsqu'on le dissout dans l'eau, très nettement des gaz ; la solution devient alcaline. Enfin, le chlorate de potasse acquiert également une réaction fortement alcaline.

A. WAHL.

Le pouvoir rotatoire magnétique de l'hexatriène



et ses relations avec celui du benzène et d'autres composés aromatiques ; son pouvoir réfringent ; William Henry PERKIN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 806-816 ; 5.1907). — Dans un précédent mémoire sur le pouvoir rotatoire magnétique des composés aromatiques (*Chem. Soc.*, 1896, t. 69, p. 1025 ; *Bulletin* (3), t. 16, p. 2005), on avait remarqué la rotation très élevée qu'ils possèdent et on en a attribué la cause dans le cas du benzène à la formation de l'anneau, parce que le pouvoir rotatoire de cette substance est beaucoup plus fort que celui de son isomère, le dipropargyle.

Cette explication cependant, devient douteuse quand on constate que le *d*- $\Delta^{3:3(9)}$ -paramenthadiène qui contient deux groupes non saturés en conjonction, présente une rotation anormalement élevée, indiquant ainsi la possibilité que dans le benzène et les autres substances contenant des groupes non saturés en conjonction, l'élévation du pouvoir rotatoire soit due aussi à cette circonstance. Il convenait donc d'examiner des composés à chaînes et contenant des groupes non saturés en conjonction, dans lesquels aucune influence ne puisse être due à la formation de l'anneau. Ce fait était rendu possible par l'étude de l'hexatriène qui contient trois groupes non saturés consécutifs.

Ce corps possède la rotation très élevée de 12,196. La différence dans la constitution de l'hexatriène et du benzène consiste dans la formation de l'anneau, due à la perte de deux atomes d'hydrogène. Ce dernier point affecte la rotation magnétique

de 0,982, ce qui donne pour cette constante du benzène la valeur 11,214, qui est pratiquement celle que donne l'expérience (11,284); ce qui permettrait de conclure que le benzène contient trois groupes non saturés contigus (d'après la formule de Kekulé) qui posséderaient la même valeur que dans les composés à chaîne ouverte. On a constaté aussi que les valeurs de ces groupes non saturés, quand ils sont en conjonction, augmentent considérablement avec leur nombre.

Le pouvoir réfringent et dispersif de l'hexatriène est très élevé; mais les nombres obtenus ne semblent présenter aucune relation avec la même constante du benzène, ainsi que cela a lieu pour le pouvoir rotatoire magnétique.

A. HÉBERT.

Courbes des points de congélation des phénylglycolates de menthyle ; Alexander FINDLAY et Evelyn Marion HICKMANS (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 905-912 ; 5.1907). — Par l'étude des courbes des points de congélation du phénylglycolate-*l* et du phénylglycolate-*d* de *l*-menthyle, les auteurs ont conclu que le *r*-phénylglycolate de *l*-menthyle existe à l'état de composé défini, partiellement racémique, ayant un point de fusion stable à 83°,7. En appliquant la loi de l'action de masse et la loi de l'abaissement du point de congélation par les substances dissoutes, on a calculé que le degré de dissociation du composé partiellement racémique était d'environ 50 0/0. On a constaté également que les autres courbes des points de congélation indiquaient l'existence de racémates vrais à l'état liquide.

A. HÉBERT.

Tensions de polarisation des solutions de nitrate d'argent ; J.-A. WILKINSON et H.-W. GILLET (*Chemistry*, t. 44, n° 5, p. 381-391 ; 5.1907). — La tension de polarisation des solutions acides de nitrate d'argent varie de 0,625 à 1,05 volts ; elle varie avec la température, le nitrate d'argent, l'acide nitrique et l'eau. Le coefficient de température est approximativement de 0,8 millivolt par degré dans un intervalle assez considérable de composition et de température.

Une diminution de la concentration du nitrate d'argent augmente la tension de polarisation, la concentration de l'acide nitrique restant constante. Une diminution de la concentration en acide nitrique abaisse la tension de polarisation, la concentration du nitrate d'argent restant constante. La tension de polarisation diminue si les concentrations du nitrate d'argent et de l'acide nitrique diminuent dans le même rapport.

Si les mesures sont faites en présence de la chaîne acide sulfurique — sulfate mercurieux — mercure, la différence de potentiel entre l'argent et l'électrolyte est légèrement diminuée par addition d'acide nitrique; au contraire, la différence de potentiel entre le peroxyde et l'électrolyte augmente. Le résultat anormal obtenu avec l'électrode d'argent peut être dû à un changement dans la différence de potentiel entre les solutions. Dans les nombres obtenus, rien ne montre que le produit formé à l'anode passe de l'état peroxyde à l'état oxygène.

O. BOUDOUARD.

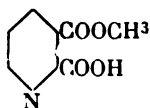
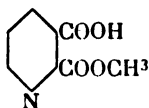
Précipitation électrolytique du zinc; Ralph C. SNOWDON (*Chemistry*, t. 11, n° 5, p. 369-380; 5.1907). — L'auteur a étudié l'influence des facteurs suivants : concentration, degré d'acidité et d'alcalinité, agents réducteurs, densité de courant, température. On trouvera dans le mémoire original de nombreux résultats numériques qui conduisent aux conclusions suivantes.

On a de bons dépôts de zinc, en solutions acides et alcalines, avec des densités de courant pouvant atteindre 60 ampères par dmq. La vitesse de rotation de la cathode a une grande influence sur la limite supérieure de la densité de courant. Le zinc pouvant être précipité de solutions très alcalines, on peut diminuer la résistance de ces solutions, par suite le voltage, pour une densité de courant donnée. Un rendement électrique élevé peut être obtenu en solution alcaline.

Les dépôts obtenus en solution alcaline sont plus finement cristallins qu'en solution acide. Une élévation de température ou une augmentation de concentration augmentent la grosseur des cristaux. La présence de formaldéhyde diminue la dimension des cristaux; de même, une augmentation de la densité de courant.

O. BOUDOUARD.

Conductibilité des éthers acides isomériques dérivés des acides quinoléique et cinchoméronique; A. KIRPAL (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 439-447; 31.5.1907). — L'acide quinoléique forme deux éthers, α et β :



qui possèdent des conductibilités différentes; les constantes sont, pour l'éther α , $K=0.265$; pour l'éther β , $K=0.138$. On en déduit

que le carboxyle du premier est plus fort que celui du second ; cela s'explique assez bien par le voisinage plus ou moins immédiat de l'azote.

D'après la règle de Wegscheider, lors de l'éthérification d'un anhydride d'un acide bibasique par un alcool, c'est le carboxyle le plus fort qui s'éthérifie. Or, en traitant l'anhydr. de l'acide quinoléique par l'alcool, ce n'est pas l'éther β qui se forme, mais bien l'éther α isomère. Ce n'est pas le seul exemple d'une exception à la règle de Wegscheider. L'éther γ méthyllique de l'acide cinchoméronique, qui s'obtient en éthérif. l'anhydride par l'alcool, et l'éther β , qui s'obtient en saponifiant partiellement l'éther neutre, ont tous deux la même constante, $K = 0.066$. On devrait donc s'attendre à les obtenir tous deux en égales quantités dans l'éthérif. de l'anhydride ; cela n'est pourtant pas le cas.

L'influence de l'acidité relative des groupes carboxyles n'est donc pas la seule qui intervienne dans la formation des éthers isomères.

A. WAHL.

Conductivité électrique et frottement intérieur des solutions ; N. LEMKÉ (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37. p. 1134-1139 ; 1905, fasc. 8). — L'auteur applique à KCl et KBr la méthode de recherche qu'il avait employée en collaboration avec Pissarjevsky pour les sol. de NaCl (*Bull.*, t. 2, p. 131). Voici les conclusions de son travail :

1° Le degré de dissoc. de KCl dans l'eau additionnée de glycérine est plus grand que dans l'eau pure, comme dans le cas de NaCl.

2° Pour la sol. de KCl dans l'eau pure et dans l'eau contenant 9,87 0/0 de glycérine et pour la sol. de KBr dans les mêmes liquides, $K = \mu_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$, a la même valeur (152 en moyenne) ; c.-à-d. que K ne dépend pas du dissolvant et paraît rester constant pour un même cation, quel que soit l'anion.

3° Le frottement intérieur de KCl varie périodiquement. Pour la sol. à 9,87 0/0 de glycérine, η augmente jusqu'à $v = 64$; ensuite il diminue, et à partir de $v = 512$, η croît de nouveau. Dans les sol. aqueuses, entre $v = 1$ et $v = 1024$, on observe quatre minima. La plus faible valeur de η a lieu pour $v = 1$.

A. CORVISY.

Mesure de la vitesse de saponification des éthers l-menthyl-iques et l-bornyl-iques des acides phénylglycoliques (mandé-liqués) stéréoisomériques ; Alex. Mac KENZIE et Herbert Bryan THOMPSON (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 789-797 ; 5.1907). — Les

auteurs ont constaté que le *d*-phénylglycolate de *l*-bornyle se saponifie plus rapidement que le *l*-phénylglycolate de *l*-bornyle. Ces éthers étaient préparés à partir des acides *d* et *l*-phénylglycoliques et leurs vitesses de saponification étaient mesurées en solution éthylique dans des conditions variées de concentration et de température.

Les *d* et *l*-phénylglycolates de *l*-menthyle (*Chem. Soc.*, 1904, t. 85, p. 1249; *Bulletin*, 3^e série, t. 34, p. 413) ont été examinés au même point de vue; le premier éther est le plus rapidement saponifiable.

La comparaison des vitesses de saponification des éthers bornyliques et menthyliques montre que les premiers sont beaucoup plus rapidement saponifiés que les seconds (Voir aussi *Chem. Soc.*, 1904, t. 85, p. 378; 1905, t. 87, p. 1004; *Bulletin* (3), t. 32, p. 1197; t. 36, p. 344).

A. HÉBERT.

Constantes d'éthérification des acides acryliques substitués (2^e partie); **John Joseph SUDBOROUGH** et **Ebenezer Rees THOMAS** (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1033-1037; 6.1907). — Continuant leur travail sur ce sujet (*Chem. Soc.*, 1905, t. 87, p. 1840; *Bulletin* (3), t. 36, p. 800), les auteurs ont déterminé les constantes d'éthérification d'un certain nombre d'acides non saturés avec l'alcool méthylique à 15°. On a expérimenté avec les acides cinnamique, phénylisocrotonique, β -éthylacrylique, éthylidènepropionique et allylacétique. Les résultats obtenus ont indiqué nettement l'effet retardateur qu'exerce une double liaison en position $\alpha.\beta$ sur la vitesse d'éthérification. Les valeurs obtenues pour les constantes d'éthérification sont les suivantes :

Acide cinnamique	0,481
— β -éthylacrylique	0,746
— allylacétique	19,94
— phénylisocrotonique	35,5
— éthylidènepropionique.....	37,1

A. HÉBERT.

Sur la formation du chlorure d'éthyle; A. KAILAN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 559-571; 10.7.1907). — Etude de la vitesse de formation du chlorure d'éthyle au moyen d'alcool et d'acide chlorhydrique, avec de l'alcool absolu et de l'alcool contenant de petites quantités d'eau.

A. WAHL.

Ethérification des acides dinitro-benzoïques par l'acide chlorhydrique et l'alcool; A. KAILAN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 571-288; 10.7.1907). — La vitesse d'éthérification des acides dinitro-benzoïques 1, 2, 4 et 1, 3, 5 a été étudiée dans différentes conditions de concentration de l'HCl et de l'alcool. A. WAHL.

Ethérification des acides dioxy-benzoïques par l'acide chlorhydrique alcoolique; A. KAILAN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 673-704; 10.7.1907). — Les recherches ont porté sur les trois acides dioxy-benzoïques suivants : 1.2.4; 1.3.4; 1.3.5. A. WAHL.

Ethérification des acides pyridine-monocarboniques par l'acide chlorhydrique alcoolique; A. KAILAN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 705-738; 10.7.1907). — Etude de la vitesse d'éthérification des acides picolique (pyridine- α -carbonique), nicotianique (pyridine- β -carbonique), isonicotinique (pyridine- γ -carbonique). A. WAHL.

Théorie de la saponification (III); STRITAR et R. FANTO (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 383-396; 11.5.1907).

La vitesse d'hydrolyse des amides aliphatiques par les alcalis; James Codrington CROCKER et Frank Harold LOWE (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 952-962; 5.1907). — La réaction entre les amides aliphatiques et la soude a été étudiée à 40°, 63°, 2 et 95°, 9; elle suit la relation bimoléculaire

$$K = \frac{1}{at} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c^0} \right),$$

dans laquelle α est le degré de dissociation de l'alcali. Les courbes donnant les « réciproques » de concentration en fonction du temps sont très sensiblement des lignes droites avec une légère incurvation indiquant un petit effet retardateur du sel neutre. L'ordre décroissant de l'activité des amides est le suivant : formiamide, acétamide, propionamide, capronamide, butyramide, isobutyramide, valéramide. La variation des températures de réaction est exprimée par la formule :

$$\text{Log}_{10} K = \text{Log}_{10} K^0 + B \left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T} \right) + C \left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T} \right)^2$$

Le coefficient différentiel moyen du graphique entre Log. K et $\frac{1}{T}$ pour l'ordre ci-dessous est moindre que pour le cas analogue de

l'hydrolyse par les acides. L'hydrolyse des amides par les alcalis proviendrait de l'action directe de l'ion hydroxyle sur la molécule amide. Une modification de l'hypothèse d'Arrhénius permettrait d'expliquer la variation exponentielle de l'activité avec la température, une parallèle figurant la relation entre la transformation tautomérique dans laquelle la différence de propriétés est produite par la « course » d'un atome, et le changement « électromérique » dans lequel la différence de propriétés est causée par le mouvement d'un électron.

A. HÉBERT.

Contribution à la chimie des composés oxygénés (2^e partie). Combinaisons du cinéol, diphénylsulfoxyde, dérivés nitrosés et carbamides avec les acides et les sels; Robert Howson PICKARD et Joseph KENYON (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 896-905; 5.1907). — Les auteurs ont recherché la capacité que possèdent des composés oxygénés variés de former des composés d'addition analogues à ceux des oxydes de phosphine (1^{re} partie, *Chem. Soc.*, 1906, t. 89, p. 262; *Bulletin* (3), t. 36, p. 1222), en vue d'élucider l'influence de l'atome de phosphore, si elle existe. On n'a observé aucune régularité dans la proportion moléculaire des substances oxygénées dans leurs composés d'addition.

Il est vraisemblable que la formation de composés d'addition par les sulfoxydes et les dérivés nitrosés et la non-formation de ces composés, en général, par les dérivés sulfonés, nitrés et azoxyques, est régie par la position des atomes d'oxygène de ces derniers.

Comme les carbamides arylées substituées forment des sels et comme les carbamides se comportent, au point de vue de la formation des composés d'addition, d'une manière similaire aux oxydes de phosphine, au cinéol, etc., il est probable que les composés d'addition formés par les carbamides sont dus aux valences supplémentaires de l'atome d'oxygène qui, dans ces composés comme dans les oxydes de phosphine, sont influencées par la proximité de l'atome d'azote ou de phosphore. Les composés d'addition du cinéol avec les haloïdes d'alcoyl-magnésium sont décomposés quand on les chauffe et le produit, traité par les acides dilués, donne le Δ^1 -p-terpinéol (8).

Au cours de leur étude, les auteurs ont préparé les composés suivants :

Iodure de zinc et cinéol ($C^{10}H^{18}O$) $_2ZnI_2$, petits prismes incolores fondant à 130-131°. — *Iodure de cadmium et cinéol*, grands cubes incolores, sans point de fusion défini. — *Iodure de cadmium et*

diphénylsulfoxyde $[(C^6H^5)_2SO]^2.CdI^2$, masses nodulaires, dures, fusibles à 136° . — *Chloroplatinate acide de diphénylsulfoxyde*, cristaux irréguliers durs, fondant à 128° . — *Chloraurate acide de diphénylsulfoxyde*, prismes jaune orangé, fusibles à $117-118^\circ$. — *Ferrocyanure acide de diphénylsulfoxyde*, tables cristallines blanches ou vert pâle, sans point de fusion défini. — *Iodure de cadmium et nitrosobenzène* $(C^6H^5.NO)_2CdI^2$, petits cristaux blancs, fusibles à 114° . — *Trichloracétate de paranitrosodiméthylaniline* $HO.N = C^6H^4 = N(CH^3)_2.CO^2.CCl^3$, fondant à 108° ; *picrate, cobalticyanure, chloroplatinate*, substances cristallines jaunes décomposables respectivement à 140° , 185° et 183° . — *Chloroplatinate acide d'urée* $[CO(NH^2)_2]^4H^2PtCl^6$, prismes rhombiques rouges, fusibles à $119-120^\circ$. — *Chlorure acide de phénylurée* $C^6H^5.NH.CO.NH^2.HCl$, tables blanches fusibles avec décomposition à $114-116^\circ$. — *Nitrate acide de phénylurée*, tables incolores fondant à $134-135^\circ$ en se décomposant. — *Chloraurate acide de phénylurée*, aiguilles prismatiques rouges fondant à 147° . — *Chloroplatinate acide de phénylurée*, cristaux jaune orangé, décomposables à $173-175^\circ$. — *Trichloracétate acide d'orthotolylurée* $CH^3.C^6H^4.NH.CO.NH^2.CCl^3.CO^2H$, fondant à $94-98^\circ$. — *Chlorure acide de β -naphtylurée* $C^{10}H^7.NH.CO.NH^2.HCl$, tables blanches brillantes, fusibles à 154° en se décomposant. A. HÉBERT.

Dérivés mercuriques des pseudo-acides contenant le groupe $-CO-NH-$; S. J. MANSON AULD (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1045-1049; 6.1907). — Contrairement à l'acide cyanurique qui forme deux sels mercuriques isomériques (Hantzsch, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 2717; *Bulletin* (3), t. 30, p. 322), tous les pseudo-acides contenant le groupe $-CO-NH-$ examinés par l'auteur n'ont donné qu'un dérivé qui, dans tous les cas, est un N-sel contenant le groupe $-CO-NHg$. Plusieurs de ces sels N-mercuriques agissent comme acides mercuriques et forment des sels alcalins; ainsi l'acide violurique forme une série de mercuriviolurates alcalins colorés qui peuvent être obtenus à l'état hydraté ou anhydre.

Les pseudo-acides ainsi étudiés sont : l'acide urique et ses dérivés alcoylés, l'acide ψ -urique, le méthyluracile, les acides violurique et diméthylviolurique, la saccharine, la benzoylcyanamide et le carbostyrile.

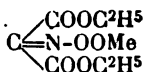
A. HÉBERT.

Les sels incolores, les sels rouges et les sels jaunes des nitroacétones ; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1523-1532; 27.4.1907). — Les nitroacétones qui renferment le groupement

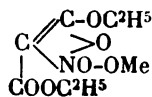
SOC. CHIM., 4^e SÉR., T. IV, 1908. — Trav. étrang.

6

$\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{NO}^2$ - présentent une certaine analogie avec les nitrophénols, car, par énoisation, elles se transforment en $-\text{C}(\text{OH})=\text{C} \cdot \text{NO}^2$ -, qui est le groupement des o.-nitrophénols. Leurs sels doivent donc présenter les particularités de ceux de ces derniers. L'auteur a étudié les sels de la phénylméthylnitropyrazolone, de l'acide nitrobarbiturique, de l'acide diméthylnitrobarbiturique, de la nitromalonamide et du nitromalonate d'éthyle. La nitromalonamide, qui ne donne que des sels et des solutions incolores, se montre par sa conduct. trente fois plus acide que l'acide acétique. Le nitromalonate d'éthyle forme des sels déjà décrits comme étant plus ou moins jaunes. On peut cependant en préparer qui sont incolores; ainsi, le sel d'ammoniaque, après plus. recrist. dans l'alcool, est complètement blanc. Le sel de potassium est jaune et ne peut être décoloré; mais, par contre, en déc. le sel ammoniacal blanc en sol. méthylalcoolique par l'acétate de potasse, il se forme un sel de potassium *blanc*, présentant la même forme crist. et la même compos. que le sel jaune. La conduct. du nitromalonate d'éthyle montre qu'il est 40 fois plus acide que l'ac. acétique. Les sels incolores dérivent de la forme *aci* (I) et les ions colorés renferment vraisemblablement le groupement II.

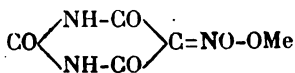
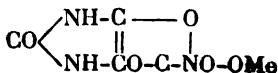


(I).



(II).

L'ac. nitrobarbiturique, obtenu par oxydat. nitrique de l'acide violurique, est incol.; ses sels sont incol., mais donnent des ions colorés. La forme incol. est la forme *aci*; celle qui donne les ions est appelée *chromo*.

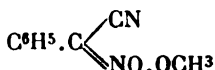
*Aci.* (incolore).*Chromo.* (coloré).

L'acide diméthylbarbiturique se conduit de même; la phénylméthylnitropyrazolone donne un *sel de Na* jaune crist. avec 1 mol. H^2O ; par dessiccation à 200-250, il devient rouge et f. à 257° en se déc. On le prépare plus facilement en chauffant le sel jaune dans du toluène bouillant. Au contact de l'eau, il redevient jaune. Le *sel de K* est jaune, crist. avec 1 mol. d'eau et devient rouge par dessiccation; le *sel de Li* crist. avec H^2O et n'est connu qu'à l'état jaune, comme les sels de NH^4 , de triméthylamine. Les sels d'Ag et de Hg sont incolores.

A. WAHL.

Sur les sels jaunes, rouges, violets et incolores des dérivés dinitrés ; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1533-1556 ; 27.4. 1907). — Les données expérimentales sont précédées de considérations théoriques qu'il est difficile de résumer ; on s'est borné à ne donner que les premières.

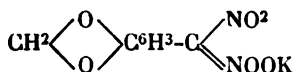
Le phénylcyanonitrométhane donne un sel d'Ag qui, au contact de CH_3I à froid, fournit l'éther méthylique de la forme *aci* :



crist. incol. f. à 38-39°, très stables, il peut être distillé dans la vapeur d'eau.

Le dinitrométhane fournit des sels jaunes devenant rouges à la lumière et redevenant jaunes dans l'obscurité ; le phényldinitrométhane donne également deux espèces de sels colorés déjà décrits par Ponzio. A côté de cela, on peut encore mettre en évidence des sels incolores, ou *leuco-sels*. Ces sels n'ont pas été isolés à l'état libre entièrement incolores ; un sel de Na, faiblement jaune citron, devient jaune intense en solution aqueuse à froid et rouge à chaud. Les sels colorés ou *chromosels* existent sous deux formes, jaune et rouge. Les sels rouges sont labiles. On a constaté l'existence de sels rouges avec le Na, K, Li, rubidium, césium.

Le pipéronyldinitrométhane donne un *leuco-aci-sel de potassium*



qui s'obtient en ajoutant 1 at. de K dissous dans 2 mol. d'alcool à une sol. étherée du dérivé dinitré ; chauffé à 60-70°, ce sel devient jaune foncé. Le sel de Na s'obtient de la même façon. Les sels rouges ont une coloration bordeaux intense et ils se transf. facilement en la modif. jaune.

Sels des nitrophénylnitrométhanes. — P.-nitrophénylnitrométhane.

Sel de lithium. S'obtient en agitant une sol. du dér. nitré dans l'éther avec la lithine aqueuse, — feuilletts jaune d'or, crist. avec 3 mol. d'H²O. — *Sels de Na.* En agitant une sol. benzénique du dinitré avec de l'alcoolate de Na, il se forme un ppté rouge foncé ; crist. lentement dans l'eau, il donne des crist. rouges contenant 3H²O. Quand on refroidit à -14° les sol. aqueuses étendues du sel de Na, il se forme un ppté vert qui n'a pas pu être isolé, car il

se transf. rapidement en *sel jaune*, qui renf. également $3\text{H}^2\text{O}$. — *Sels de K.* Le sel rouge s'obtient comme le sel de Na; recristallisé dans l'eau, il donne des feuilletés jaunes renf. $2\text{H}^2\text{O}$. En le chauffant à 100° , il ne perd que 1 mol. $1/2$ d'eau, et à 130° , il est anhydre. Cette déshydrat. est accompagnée de changements de coloration; en perdant $1\text{H}^2\text{O}$, le sel devient rouge et conserve cette couleur jusqu'à perte de $1\ 3/4\ \text{H}^2\text{O}$; le dernier quart étant enlevé à 130° , le sel devient *violet*. C'est donc ce dernier sel qui seul est anhydre. On obtient un sel *vert* en laissant séjourner dans le dessicc. le sel jaune jusqu'à perte de $1\text{H}^2\text{O}$; le produit rouge, abandonné à l'air humide, absorbe à nouveau l'eau qu'il avait perdue et devient vert olive. — *Sels de rubidium.* Le sel jaune s'obtient en agitant une sol. benzénique du dinitré avec une sol. aqueuse d'hydrate de rubidium. En le chauffant, il perd $2\text{H}^2\text{O}$ et devient violet, et ce sel, par hydratation lente, devient vert. — *Sels de césium.* Le sel jaune crist. avec $2\text{H}^2\text{O}$; par perte de $1\text{H}^2\text{O}$, il devient rouge; le sel anhydre est violet. Cette modif. violette, exposée à l'air à -10° , devient verte. On a encore préparé des sels d'*ammonium*, de *triméthylamine*, de *pyridine*, d'*argent*, de *baryum*, de *calcium*.

Sels de l'o.-nitrophénylnitrométhane.

Sel de K. Le sel rouge crist. en aiguilles soyeuses renf. $2\text{H}^2\text{O}$ et se déc. à 130° . — *Sel de Na.* Tablettes rouges se déc. à 224° . Par double décompos., on obtient des pptés des sels d'Ag et Pb, jaunes. Ces sels mercurieux sont vert olive. — Les sels du *m.-nitrophénylnitrométhane* ne présentent pas ou peu ces divers changements de coloration.

A. WAHL.

Constitution et coloration des nitrophénols et principalement des éthers de la nitrohydroquinone; A. HANTZSCH (D. ch. G., t. 40, p. 1556-1572; 27.4.1907). — Ce mémoire est la suite d'une polémique avec Kauffmann, au sujet de la coloration de l'éther de la nitrohydroquinone. Les déterminations physico-chimiques ont amené l'auteur à admettre que cet éther est constitué par un mélange en équilibre des deux modifications, l'une incolore et l'autre colorée; la première prédomine dans les solutions étendues et dans les liquides indifférents. La modif. incolore est monomoléculaire et représente l'éther vrai; la modif. colorée est constituée par une combinaison moléculaire, comme le montre la dét. du p. mol. dans l'hexane; pour les sol. étendues peu colorées, le

poids mol. est normal. Les sol. conc. qui sont colorées montrent un poids mol. plus élevé.

La coloration de la diméthoxybenzaldéhyde s'expliquerait d'une manière analogue.

A. WAHL.

CHIMIE MINÉRALE

Notice sur la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre; Guido GOLDSCHMIEDT (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 297-298; 11.5.1907).

— L'acide fluorhydrique anhydre se prépare en distillant le fluorhydrate de fluorure de potassium dans une cornue en platine; on peut faire cette opération dans un récipient en cuivre dont le dôme est en platine sans que le cuivre soit attaqué.

A. WAHL.

Sur l'azotimide ou diimide; A. P. LIDOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1298-1299; 1905, fasc. 9; Proc. verb. des séances). — L'auteur a observé: 1° que le poids spéc. de N dégagé dans la décomposition des corps diazoïques ou des sels hydraziniques par les oxydants est beaucoup plus grand que celui de N chimiquement pur; 2° qu'en même temps que N, dans ces réactions, il se dégage toujours un peu de H libre; 3° que le gaz dégagé, distinct de N par ses propriétés physiques, s'en rapproche par ses propriétés chimiques (inertie vis-à-vis des acides ou des bases, faible solubilité dans l'eau, n'éprouvant aucun changement par son passage sur CuO chauffé, etc.).

Il croit pouvoir en conclure qu'en même temps que N et H libres, il se dégage en quantité plus ou moins grande un gaz inerte composé de N et de H, gaz qu'il appelle *azotimide* ou *diimide*.

A. CORVISY.

Biiodure d'arsenic; John Theodore HEWITT et Thomas Field WINMILL (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 962-964; 6.1907). — Les auteurs ont préparé et analysé le biiodure d'arsenic décrit par Bamberger et Philipp (*D. ch. G.*, 1881, t. 14, p. 2643). Le poids moléculaire, déterminé d'après l'élévation du point d'ébullition de la solution sulfocarbonique, correspond à la formule As_2I_4 . Cette substance ne peut servir à la préparation des composés aromatiques analogues au cacodyle, puisque le seul produit isolé de l'ac-

tion du bromure de phénylmagnésium est la triphénylarsine. La pyridine décompose immédiatement le nouveau composé avec mise en liberté d'arsenic.

A. HÉBERT.

Sur le phosphure d'azote ; A. STOCK et H. GRÜNEBERG (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2573-2578 ; 8.6.1907). — Voir Stock et Hoffmann (*ibid.*, t. 36, p. 314). On place quelques grammes de P^2S^5 parfaitement pur dans un tube de verre d'Iéna ouvert aux deux bouts, placé lui-même dans un tube de porcelaine ; on fait passer alors un lent courant de gaz ammoniac sec (2 bulles par seconde, comptées à l'aide d'un tube laveur garni de glycérine), en opérant à la T ordinaire. Au bout de 4 heures, on porte graduellement en 8 heures la T à 850° , finalement on laisse refroidir dans le courant de NH^3 . Il reste le *phosphure d'azote*, P^2N^5 , ($D_{18} = 2,51$), substance blanche, parfois rouge brun (traces de phosphore rouge), inerte à la T ordinaire, attaquée seulement par une longue digestion avec de l'eau bouillante. Chauffé dans le vide, il se dédouble à partir de 760° en phosphore et azote ; c'est donc un puissant réducteur à haute T. On obtient le même produit, mais impur, soit en chauffant un mélange de P^2S^5 et NH^4Cl , soit encore en chauffant avec NH^3 liquéfié, du phosphore ordinaire ou encore P^4H^2 .

L. BOURGEOIS.

Sur la réaction entre le pentasulfure de phosphore et l'ammoniaque ; thiophosphates et acides thiophosphoriques ; A. STOCK (avec les collaborations de B. HOFFMANN, F. MÜLLER, H. von SCHÖNTHAN et H. KUCHLER) (*D. ch. G.*, t. 39, p. 1967-2008 ; 16.6.1906). — Le *diimidopentathiopyrophosphate d'ammonium* $NH = P(SNH^4)^2S(NH^4S)^2PHN$, décrit antérieurement (*Ibid.*, t. 36, p. 314), substance très hygroscopique, se dissout dans l'eau froide en donnant du soufre, du sulfure d'ammonium, mais pas d'ac. phosphorique, du moins au début. La chaleur le décompose, il reste une poudre brun grisâtre, infusible, azotée.

La sol. jaune de P^2S^5 dans NH^3 liquéfié donne par évaporation lente des crist. transparents de formule brute $P^2S^5.7 NH^3$; mais en réalité on a un mélange d'*imidotrithiophosphate* et de *nitrilodithiophosphate triammoniques*. Le premier de ces sels est en crist. hygroscopiques, qui dans l'air sec perdent de l'ammoniaque et de l'eau ; la sol. aq. très alcaline renferme du trithiophosphate d'ammonium : l'odeur et la réaction des sulfures n'apparaissent que plus tard. Par grillage, le sel brûle avec une flamme de soufre et laisse du PN impur. Le sel perd aisément de l'ammoniaque

(dessiccateur à ac. sulfurique, vide à 50°) et fournit du sel diammonique $\text{HSPNH}(\text{SNH}^4)^2$; à 100° une autre mol. de NH^3 se dégage; il reste le sel monoammonique $\text{NH}^4\text{S.PNH}(\text{SH})^2$. Par l'action de l'éthylate de sodium sur le sel triammonique, on a le sel disodique, $\text{HS.PNH}(\text{SNa})^2$ qui, au contact de l'eau, donne lui-même H^2S et $\text{PO}^3\text{S}^2\text{Na}^2\text{H}$.

L'action ménagée de l'eau sur l'imidotrithiophosphate triammonique fournit le *trithiophosphate triammonique* $\text{PO}(\text{SNH}^4)^3, \text{H}^2\text{O}$, lentement efflorescent dans le vide sec, donnant par l'eau en excès $\text{PO}^3\text{S}^2(\text{NH}^4)^3$; les sol. aqueuses donnent des pptés de diverses couleurs avec les sels métalliques; si l'on chauffe, le ppté prend la couleur du sulfure correspondant.

Traité par H^2S gazeux, à 175°, $\text{POS}^3(\text{NH}^4)^3$ donne un *dithiomé-taphosphate d'ammonium* $\text{PS}^2.\text{ONH}^4$, décomposé par l'eau.

L'action de l'eau sur l'ac. imidotrithiophosphorique engendre le *thiophosphate monoammonique* $\text{PO}(\text{OH})^2\text{SNH}^4$ de Wurtz (*Ann. chim. phys.*, 3^e série t. 20, p. 472), décomposable par la chaleur en H^2S et PO^3NH^4 . Ce même thiophosphate s'unit à l'ammoniaque en passant à l'état de *sel triammonique* $\text{PO}(\text{ONH}^4)^2\text{SNH}^4$, poudre cristalline perdant facilement 2NH^3 , et donnant avec les sels métalliques les mêmes pptés que le sel sodique.

Calciné dans un courant de gaz H^2S pendant quelques jours à 180° ou même pendant 12 h. à 140°, l'imidotrithiophosphate triammonique dégage $(\text{NH}^4)^2\text{S}$ et laisse un produit jaune, l'*acide imidotrithiophosphorique* $\text{HN}=\text{P}(\text{SH})^3$, insol. dans CS^2 , décomposable par l'eau avec formation de $\text{PO}^3\text{SH}^2.\text{NH}^4$. Ce corps, doué d'un caractère acide, s'unit à HCl pour donner $\text{P}(\text{SH})^3\text{NH.HCl}$, dissociable à 125°, et fournissant au contact de l'eau du soufre et H^2S . L'acide lui-même perd H^2S sous l'action d'une T élevée, en laissant un anhydrosulfure, l'*acide diimidopentathiopyrosphosphorique* $\text{S}[\text{P}(\text{SH})^2\text{NH}]^2$, sol. dans NH^3 liquide avec coloration jaune, puis production de crist.

Chauffé dans le vide au-dessus de 180°, l'imidotrithiophosphate triammonique laisse un résidu blanc qui est le *nitrile thiophosphorique* $\text{N}\equiv\text{P}=\text{S}$, peut-être obtenu déjà par Glatzel (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 4, p. 186), lentement hydrolysable par l'eau pure, rapidement par HCl étendu; inattaquable par NH^3 à 100°, attaqué seulement à chaud par NO^3H fumant; donnant par une forte calcination P^2S^5 et PN . Ce même NPS prend naissance par calcination dans le vide à 250-280° de l'ac. imidotrithiophosphorique libre, avec formation vers 200° d'un produit intermédiaire $\text{S}(\text{PS}=\text{NH})^2$.

Les trithiophosphates traités par HCl liquéfié anhydre, engen-

drent en même temps que le chlorure métallique un produit fus. à 55° en une huile jaune, sol. dans CS², très peu stable ; c'est peut-être un ac. pentathiopyrophosphorique P³O²S³H⁴. Mais HCl liquéfié ne réagit pas sur le tétrathiophosphate d'argent, PS⁴Ag³, poudre jaune obtenue en chauffant à 200° AgCl, CS² et un léger excès de P³S⁵.

En faisant agir HBr anhydre sur POS³(NH⁴)³, on obtient PSBr³ et un peu d'un *acide dibromothiophosphorique* (PSBr³)SH. Le même PSBr³ prend encore naissance dans l'action de POBr³ sur H²S liquéfié, surtout en présence d'un agent déshydratant. On peut atteindre un rendement de 40 0/0 du rendement théorique.

Par évaporation de sa sol. dans NH³, le nitrilo-dithiophosphate d'ammonium reste sous forme d'une masse résineuse, blanche, très sol. dans l'eau ; si on le chauffe à 100° dans le vide, il perd NH³ et laisse un sel blanc cristallin, altérable à l'air humide ; c'est

un *nitrilodithiophosphate monoammonique* $N \equiv P \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{SNH}^4 \end{smallmatrix}$. Un chauffage plus fort dégage encore NH³ et H²S ; à 350°, il se fait NPS et à 850°, PN. Les sels de cet acide nitrilodithiophosphorique, ne sont pas hydrolysés par ébullition avec une lessive alcaline, mais le sont par l'eau bouillante pure, ou par l'ammoniaque à chaud, ou même à froid par AgOH ammoniacal ; l'acide libre est attaqué très aisément par l'eau. Les auteurs décrivent les sels suivants : NPS³Pb — NPS³Br, H²O — NPS³Na³.

Pour obtenir l'imidotrithiophosphate d'ammonium, on peut, au lieu de P³S⁵, employer au sein de NH³ liquide à 100°, soit un mélange de soufre et de phosphore jaune, soit d'autres sulfures de phosphore.

L. BOURGEOIS.

Phosphates de magnésium et de fer ; F.-K. CAMERON et J.-M. BELL (*Chemistry*, t. 11, n° 5, p. 363-368 ; 5.1907). — Lorsqu'on ajoute du phosphate dimagnésien dans des solutions d'acide phosphorique de concentrations variées, on constate que la quantité de magnésie par litre passe par un maximum en fonction de la teneur en acide phosphorique, et qu'il y a trois séries de solutions pouvant exister en contact avec les phosphates de magnésie. Le solide stable dans les solutions les plus diluées est PO⁴MgH, 3H²O ; dans les solutions concentrées, c'est le sel (PO⁴)²MgH⁴, x H²O. Un phosphate de magnésium plus basique que le diphosphate existe à 25° dans les solutions très diluées d'acide phosphorique.

L'action de l'eau sur les phosphates de fer présente beaucoup d'analogie avec l'action de l'eau sur les phosphates de calcium et

de magnésium. On a étudié les produits de l'action d'un phosphate ferrique (de composition non déterminée) sur des solutions d'acide phosphorique (de 0 à 5 0/0). La phase solide formée est une solution solide de composition variable; dans la solution solide limite, le rapport de l'oxyde ferrique à l'acide phosphorique est très voisin de celui correspondant à PO_4Fe ; et si on lavait suffisamment à l'eau chacune de ces solutions solides, il n'est pas douteux que l'on arriverait au composé de formule PO_4Fe . O. BOUDOUARD.

Sur les modifications subies par quelques phosphates acides à la suite d'une compression ou d'une déformation mécanique; W. SPRING (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 188-202; 1907). — Les conclusions de ce travail sont les suivantes : la déformation mécanique des phosphates monométalliques entraîne leur décomposition, une véritable rétrogradation : ils perdent d'abord leur eau d'hydratation, puis une partie de leur acide phosphorique.

L'auteur a constaté de plus que les phosphates monocalcique et monosodique forment avec les sulfates correspondants des comb. mol., dont la formation pour le composé calcique pourrait jouer un rôle dans la rétrogradation.

M. SOMMELET.

Sur la bivalence du glucinium; picrate de glucinium; B. GLASSMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3059-3060; 6.7.1907). — Le picrate de glucinium $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]^2\text{Gl}, 3\text{H}_2\text{O}$ cristallise en lamelles jaunes, très sol. dans l'eau, l'alcool, l'acétone, la pyridine, difficilement dans l'éther. Il perd 1 mol. d'eau à 50°. Un excès d'eau le décompose avec dépôt d'un picrate basique $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]^2\text{Gl}, 20\text{Gl}(\text{OH})^2$.

Des déterminations cryoscopiques relatives au picrate neutre anhydre dissous dans l'acétophénone sont d'accord avec la bivalence du glucinium.

L. BOURGEOIS.

Sur les hyposulfites; J. MEYER et H. EGGEING (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1351-1363; 13.4.1907). — Les auteurs ont préparé un certain nombre d'hyposulfites doubles alcalino-métalliques. Dans la série des sels alcalino-argentiques ou alcalino-cuivreux, unis à l'ammoniaque, on remarque une variété incolore et une variété jaune de même composition; c'est sans doute une isomérisie analogue à celle qu'a découverte M. Schwicker (*ibid.*, t. 22, p. 1733), par ex. $\text{KS}.\text{SO}_3.\text{ONa}$ et $\text{NaS}.\text{SO}_3.\text{OK}$. Les hyposulfites doubles des métaux lourds sont presque tous instables, on ne peut les faire recristalliser, l'ébullition ppte le métal à l'état de sulfure comme le ferait H_2S .

Sels de lithium. — L'*hyposulfite de lithium*, $\text{S}^2\text{O}^3\text{Li}^2, 3\text{H}^2\text{O}$, s'obtient en chauffant 24 heures au B.-M. avec de l'eau agitée sans cesse, 50 gr. CO^3Li et 180 gr. $\text{S}^2\text{O}^3\text{Ba}$; difficilement cristallisable, très hygroscopique; perd son eau dans le dessiccateur. L'iode agit quantitativement comme avec $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$, mais il ne se fait que du soufre et SO^2 , pas de $\text{S}^4\text{O}^6\text{Li}^2$. Les sels de cuivre sont décolorés par un excès de ce sel, autrement coloration jaune ou verte. — *Sel de lithium et argent*, $\text{S}^2\text{O}^3\text{Ag}^2.\text{S}^2\text{O}^3\text{Li}^2, \text{H}^2\text{O}$, par action à froid de AgCl sur une sol. concentrée de sel de lithium; grands crist. tabulaires, très altérables par la lumière ou la chaleur. — L'*hyposulfite de plomb* (par sol. concentrées de sels de plomb et de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$), est un ppté blanc, dense, stable à la T ordinaire. — *Hyposulfite de lithium et plomb*, $\text{S}^2\text{O}^3\text{Pb}.\text{S}^2\text{O}^3\text{Li}^2$, par l'action d'une sol. concentrée froide en léger excès de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Li}^2$ sur le précédent; crist. radiés, très hygroscopiques, très altérables à l'air humide.

Sels de rubidium. — *Hyposulfite de rubidium* $\text{S}^2\text{O}^3\text{Rb}^2, 2\text{H}^2\text{O}$. Se prépare comme le sel de lithium; très sol., très hygroscopique. Avec l'iode, fournit le *tétrathionate de rubidium* $\text{S}^4\text{O}^6\text{Rb}^2$, prismes non déliquescents, assez stables. — *Sels de rubidium et cuivre*: suivant les proportions des réactifs on a



jaunes, peu stables, et $3\text{S}^2\text{O}^3\text{Rb}^2.\text{S}^2\text{O}^3\text{Cu}.2\text{H}^2\text{O}$, blanc. — *Sel de rubidium et argent*, $2\text{S}^2\text{O}^3\text{Rb}^2.\text{S}^2\text{O}^3\text{Ag}^2, 3\text{H}^2\text{O}$, par AgCl et $\text{S}^2\text{O}^3\text{Rb}^2$ à chaud: aiguilles soyeuses non avides d'eau, assez stables à la lumière et à l'air. — *Sel de rubidium et plomb*, $2\text{S}^2\text{O}^3\text{Rb}^2.\text{S}^2\text{O}^3\text{Pb}, 2\text{H}^2\text{O}$, se prépare de même par SO^4Pb et $\text{S}^2\text{O}^3\text{Rb}^2$ concentré; aiguilles blanches peu sol. dans l'eau froide, décomposables par un excès d'eau. — *Sel de rubidium et magnésium*, $\text{S}^2\text{O}^3\text{Rb}^2.\text{S}^2\text{O}^3\text{Mg}, 6\text{H}^2\text{O}$, par le mélange des composants dissous dans peu d'eau; prismes transparents, solubles.

Hyposulfites de potassium et d'argent ammoniacaux. — Une sol. ammoniacale d'hyposulfite d'argent, étant additionnée d'hyposulfite de potassium, a donné le sel $5\text{S}^2\text{O}^3\text{K}^2.3\text{S}^2\text{O}^3\text{Ag}^2, \text{NH}^3$, aiguilles blanches peu sol. dans l'eau, décomposées par celle-ci en excès, sol. dans un excès de NH^3 ; il se fait aussi $\text{S}^2\text{O}^3\text{K}^2.\text{S}^2\text{O}^3\text{Ag}^2, \text{NH}^3$, de M. Schwicker.

Hyposulfites de rubidium et d'argent ammoniacaux. — On a obtenu un sel blanc, $\text{S}^2\text{O}^3\text{Rb}^2.\text{S}^2\text{O}^3\text{Ag}^2, \text{NH}^3$, et aussi un sel jaune très altérable, $3\text{S}^2\text{O}^3\text{Rb}^2.4\text{S}^2\text{O}^3\text{Ag}^2, \text{NH}^3$.

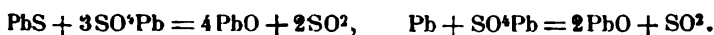
Sel de césium. — L'hyposulfite de césium $\text{S}^2\text{O}^3\text{Cs}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ se prépare comme ceux de lithium et de rubidium, crist. allongés très hygroscopiques, mais efflorescents dans le dessiccateur ; donne avec l'iode, entre autres produits, du *tétrathionate de césium* $\text{S}^4\text{O}^6\text{Cs}^2$. — *Sel de césium et de cuivre* $\text{S}^2\text{O}^3\text{Cs}^2, \text{S}^2\text{O}^3\text{Cu}, 2\text{H}^2\text{O}$, crist. jaunes altérables par l'eau. — *Sels de césium et de plomb* $\text{S}^2\text{O}^3\text{Cs}^2, \text{S}^2\text{O}^3\text{Pb}, 2\text{H}^2\text{O}$, fines aiguilles blanches, non hygroscopiques ; les eaux-mères donnent un autre sel en petits crist. irisés, déliquescents, $2\text{S}^2\text{O}^3\text{Cs}^2, \text{S}^2\text{O}^3\text{Pb}, 3\text{H}^2\text{O}$. — *Sel de césium et d'argent* $2\text{S}^2\text{O}^3\text{Cs}^2, \text{S}^2\text{O}^3\text{Ag}, 3\text{H}^2\text{O}$, petites aiguilles soyeuses, non déliquescentes. — *Sel de césium et de Mg* $\text{S}^2\text{O}^3\text{Cs}^2, \text{S}^2\text{O}^3\text{Mg}, 6\text{H}^2\text{O}$.

Hyposulfites de césium et d'argent ammoniacaux. — On n'a pu réussir à séparer les sels jaunes et blancs qui s'engendrent simultanément.

On n'a pas réussi davantage à obtenir des sels doubles d'or et de potassium, rubidium ou césium.

L. BOURGEOIS.

Sur les équilibres chimiques dans les réactions entre le sulfure de plomb et ses produits d'oxydation ; R. SCHENCK et W. RASSBACH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2185-2201 ; 8.6.1907). — Il peut exister entre PbS et ses produits d'oxydation quatre équilibres univariants distincts :



Les auteurs ont chauffé dans un tube de porcelaine des mélanges de cette nature, mesuré la T au pyromètre et la tension de SO^2 . Ils trouvent que vers $600-800^\circ$, les mélanges de $\text{PbS}, \text{SO}^4\text{Pb}$ et de plomb métallique prennent rapidement un état d'équilibre mesurable. Mais les mélanges PbS, PbO et plomb n'atteignent pas rapidement leur équilibre et fournissent par échauffement un nombre différent pour les tensions de SO^2 de celui qu'ils donneraient par refroidissement. Ces faits sont imputables à la solubilité de PbO dans SO^4Pb et de PbS dans Pb . Ils permettent par le tracé de ces courbes de tension de SO^2 à T croissantes ou décroissantes, de déterminer les conditions favorables à la production industrielle, soit du plomb, soit de la litharge. Enfin, par l'application de l'équation de Van't Hoff au premier équilibre donné plus haut, les auteurs trouvent que, vers $615-723^\circ$, la chaleur de formation de $\text{Pb} + \text{SO}^2$ est $34330-40360$ cal. (calculé par les chaleurs de formation, 41200 cal.).

L. BOURGEOIS.

Sels de l'acide cuivre-tétrathioarsique ; H. BILTZ et P. HERMS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 974-985 ; 9.3.1907). — Les auteurs ont poursuivi l'étude des polysulfures doubles dérivés de H^2S^4 , tels que NH^4CuS^4 (K.-A. Hofmann et Höchtlén, *ibid.*, t. 36, p. 3090), et, comme leur radical CuS^4 est assez stable en sol. aqueuse, ils disent que ces sels sont ceux de l'*acide cuivre-tétrathioarsique* (Kupfer-tetraschwefelwasserstoffsäure) ; ces sels alcalins CuS^4R cristallisent en petits prismes rouges ou brun-rouge, peu sol. dans l'éther et dans l'eau froide, lentement altérables dans l'air sec, rapidement à l'étuve, attaqués lentement par les ac. concentrés froids, rapidement à chaud, décomposés surtout à chaud par les ac. étendus avec formation de soufre, H^2S et CuS . — *Sel d'ammonium*, CuS^4NH^4 . On sature de H^2S 200 cc. d'ammoniaque à 25 0/0 additionnés de 25 cc. d'eau, et on divise la liqueur en deux parties égales. On porte l'une d'elles à 20° , on ajoute 60 gr. de soufre, on filtre et on réunit à l'autre portion ; on y verse alors une sol. de 20 gr. $\text{SO}^4\text{Cu} + 5\text{H}^2\text{O}$ dans 200 cc. d'eau, on filtre aussitôt et on abandonne la liq. une nuit à 0° , les crist. déposés sont essorés, lavés avec peu d'eau, puis à l'alcool, et séchés à froid dans le vide. Ils sont très sol. dans NaOH , sans rien donner ; avec les autres lessives alcalines, en présence d'alcool, on a des sels. — *Sel de potassium*, CuS^4K , prismes microscopiques rouge clair par transparence, groupés en étoiles, etc. — *Sel de rubidium*, CuS^4Rb , semblable au précédent, un peu plus orangé. — *Sel de césium*, CuS^4Cs , petits prismes orangés ou rouge brique groupés en étoiles ou houppes ; se forme le plus aisément de tous, en raison de sa plus faible solubilité. — Dans une sol. de K^2S^5 pur, CuS desséché est insol. ; mais avec CuO , on a $(\text{CuS}^4\text{K} \text{ et } \text{SO}^4\text{K}^2)$.

Si l'on opère de même sur K^2S^5 renfermant $\text{S}^2\text{O}^3\text{K}^2$ (foie de soufre), on a par refroidissement à 0° des aiguilles orangées d'un sel $\text{Cu}^2\text{O}^2\text{S}^3\text{K}^3$, sol. dans l'eau, surtout récemment préparées, avec coloration brune ; les sol. s'altèrent vers 100° , avec dépôt de soufre et CuS . — Avec Cu^2O et K^2S^5 pur ou mêlé d'hyposulfite, on a encore CuS^4K . — Si dans la pptation des sels précédents, on emploie peu d'alcool, on a des sels noirs ou brun noir, en prismes sol. dans l'eau, peu sol. dans l'alcool, pptant en brun rouge par les lessives alcalines : ce sont les sels $\text{Cu}^3\text{S}^{10}\text{K}^2$ et $\text{Cu}^3\text{S}^{10}\text{Rb}^2$.

L. BOURGEOIS.

Sur les sulfocyanates complexes de mercure et de cobalt ou de nickel ; E. I. ORLOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1289-1272 ; 1905, fasc. 9). — Mélangeant en dissolution

1 mol. de HgCl_2 et 4 mol. de NH_4CNS (ou de KCNS), on obtient une sol. limpide contenant $(\text{NH}_4)_3\text{Hg}(\text{CNS})_4$.

Par action de ce réactif sur les sels de Co, on obtient un ppté de $\text{CoHg}(\text{CNS})_4$ sous forme de poudre cristalline d'un beau bleu. La totalité du Co n'est pas pptée; l'addition de glycérine augmente le ppté, sans toutefois le rendre complet.

Dans les mêmes conditions, les sels de Ni ne sont pas pptés, même si l'on concentre par évaporation; mais si l'on ajoute un peu d'une sol. d'un sel de Co, il se dépose un sel complexe vert sombre, contenant Ni et Co. En agitant pendant qq. temps avec une baguette de verre le mélange du sel de Ni et du réactif, on obtient un ppté vert bleu, dont la composition n'est pas $\text{NiHg}(\text{CNS})_4$, mais $\text{NiHg}(\text{CNS})_4 \cdot \text{Hg}(\text{CNS})_2$.

A. CORVISOY.

Études expérimentales sur la réduction et la formation de carbures dans le fer; R. SCHENCK, H. SEMILLER et V. FALCKE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1704-1725; 27.4.1907). — Les auteurs ont d'abord étudié à nouveau la pression d'équilibre dans le système Fe, FeO, C, CO et CO_2 à diverses T (voir *ibid.*, t. 38, p. 2132 et 2139, et aussi Baur et Glässner, *Zeit. physik. Ch.*, t. 43, p. 359). En réalité, si les courbes relatives au charbon tiré de CO et au graphite sont presque coïncidentes, c'est un pur hasard. Il faudrait connaître la proportion de CO et CO_2 dans le mélange gazeux. Il y a encore une complication provenant de la formation de la cémentite Fe_3C par CO sur le fer; celle-ci cristallise avec le fer au-dessus de 700° ; au-dessous, le fer apparaît seul. On trouve des tableaux et courbes relatifs aux systèmes suivants: 1° Fe, FeO, charbon, CO, CO_2 ; 2° Fe, FeO, graphite, CO, CO_2 ; 3° Fe_3C , FeO, charbon, CO, CO_2 ; 4° Fe_3O_4 , FeO, charbon, CO, CO_2 .

Les auteurs en déduisent qu'il est impossible de cémenter le fer dans un mélange gazeux contenant moins de 96-97 0/0 de CO. Ils calculent la chaleur de formation de la cémentite et trouvent: + 8940 cal.

L. BOURGEOIS.

Antimoniures de nickel; N. S. KOURNAKOF et N. I. PODKO-PAIEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1280-1281; 1905, fasc. 9; Proc. verb. des séances). — L'étude des alliages de Ni et Sb au moyen du pyromètre enregistreur indique l'existence de deux maxima de temp. de fusion: 1120° (50 0/0 at. de Ni) et 1125° (75 0/0 at. de Ni), et de trois pts eutectiques: 605° (4,8 0/0 at. de Ni), 1055° (64,4 0/0 at. de Ni) et 1058° (82 0/0 at. de Ni). Le premier de ces maxima appartient à l'antimoniure SbNi (type SbH_3),

connu en minéralogie sous le nom de breithauptite. Ce composé défini se distingue de ses composants par sa teinte rose et présente à l'examen métallographique des formes d'étoiles à six branches appartenant au système hexagonal.

Le second maximum correspond au composé Ni^3Sb , appartenant à un nouveau type particulier aux antimoniures et phosphures des métaux du 8^e groupe de la série périodique.

La schreibersite ou rabdite $(\text{Fe}, \text{Ni})^3\text{P}$, assez répandue dans le fer météorique, appartient à ce type. L'examen des alliages contenant de 4,8 à 50 0/0 at. de Ni montre que les grains rosés de NiSb qui se séparent les premiers sont entourés d'une matière cristalline blanche plus riche en Sb que NiSb et distincte par ses propriétés de la masse eutectique qui les enveloppe. Sur les courbes de refroidissement, la cristallisation de ce corps est marquée par un point de transition à $617^{\circ},5$ (5,6 0/0 at. de Ni).

L'étude des microgrammes et des courbes de refroidissement montre que NiSb donne des solutions solides dans les limites de 50-55 0/0 at. de Ni, de même Ni^3Sb forme des sol. solides entre 69 et 75 0/0 at. de Ni.

A. CORVISY.

Sur les alliages de l'arsenic avec l'étain, le cadmium, le plomb et l'antimoine ; S. F. GEMTCHOUJNY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1281-1285 ; 1905, fasc. 9 ; Proc. verb. des séances). — L'étude des alliages de As avec les divers métaux présente des difficultés à cause de la volatilité de As, mais lorsqu'il se forme des composés définis à pt de fusion élevé, tel que Cd^3As^2 , $\text{F. } 720^{\circ}$, la vaporisation de As est relativement faible ; néanmoins, les alliages obtenus ont été analysés. La fusion se faisait sous une couche de charbon pulvérisé ou bien du mélange eutectique de 41 0/0 mol. de KCl et 59 0/0 mol. de LiCl.

I. — *Alliages de As et Sn.* — Le pt de fusion de Sn (232°) s'abaisse par la présence de As ; le pt eutectique, 229° , correspond à 0,9 0/0 at. de As ; l'abaissement atomique est à peu près 3°, ce qui concorde avec le calcul selon la formule de van't Hoff. Ensuite, le pt de fusion s'élève rapidement et atteint un maximum, 592° , pour 40 0/0 at. de As, c'est-à-dire pour la composition Sn^3As^2 . L'arrêt eutectique ($\text{Sn} + \text{Sn}^3\text{As}^2$) peut s'observer jusqu'à 38,5 0/0 at. de As, d'où l'on peut conclure que Sn^3As^2 ne donne pas de sol. solide avec Sn ; cette conclusion est confirmée par la microstructure. Dans les alliages jusqu'à 40 0/0 at. de As, le microscope fait voir des cristaux de Sn^3As^2 , dont la quant. augmente avec la proport. de As, et dans l'intervalle, on trouve un mélange

eutectique. Au delà du maximum, pour plus de 40 0/0 at. de As, on trouve des sol. solides de faible concentration, après quoi on trouve un arrêt eutectique à 578°. Le composé As^2Sn^2 , correspondant à AsH^2 , forme des cristaux lamelleux rappelant le mica.

II. *Alliages de As et Cd.* — La courbe de fusion présente un maximum pour le composé Cd^2As^2 , du type AsH^2 . Le pt de fusion de Cd (320°,6) s'abaisse par As, et le point eutectique, 319°, corresp. à 0,5 0/0 at. de As ; ensuite le pt de fusion s'élève rapidement et atteint son maximum à 720° (corresp. à As^2Cd^2). Entre 562° et 578°, le composé As^2Cd^2 éprouve une modification. Après le maximum, la courbe s'abaisse jusqu'à un pt eutectique, 530°, corresp. à 61-62 0/0 at. de As. Cd^2As^2 a une couleur cuivre sombre et ne donne pas de cristaux bien nets. Dans les alliages contenant jusqu'à 40 0/0 at. de As, l'examen métallographique montre des cristaux rougeâtres de Cd^2As^2 empâtés dans le mélange eutectique ; la quant. de ces cristaux augmente jusqu'au pt maximum de la courbe de fusion ; au delà de ce pt, la quant. de ces cristaux diminue, tandis que la masse eutectique augmente.

III. *Alliages de As et Pb.* — La courbe de fusion est formée de deux branches se coupant au pt eutectique 281°, pour 7,2 0/0 at. de As. Les courbes de refroidissement des alliages ont sur chacune des deux branches deux pts d'arrêt : l'un corresp. à la cristallisation du Pb (1^{re} branche) ou de As (2^e branche) ; le second, commun aux deux branches, corresp. à la solidification du mélange eutectique (Pb + As). Cet arrêt eutectique se poursuit jusqu'à 64 0/0 at. de As. La courbe de fusion indique que As ne donne pas de combinaison définie avec Pb ; on sait qu'il en est de même pour Sb.

IV. *Alliages de As et Sb.* — As et Sb forment des mélanges isomorphes. La courbe de fusion est une ligne continue s'abaissant un peu à partir de Sb, puis s'élevant lentement jusqu'à As. Les courbes de refroidissement ont un pt d'arrêt, ce qui indique l'existence de sol. solides ou de mélanges isomorphes. Les alliages de As et Sb qu'on trouve dans la nature sont des mélanges isomorphes contenant de 62 à 95 0/0 en poids de As ; l'un d'eux est l'amentite, crist. en rhomboèdres.

A. CORVISY.

Sur les alliages de magnésium et de bismuth ; N. I. STEPANOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t, 37, p. 1285-1286 ; 1905, fasc. 9 ; Proc. verb. des séances). — La courbe de fusibilité a un maximum à 700°, plus élevé que les pts de fusion des composants (Bi — 268° ; Mg — 650°,9) et deux pts eutectiques : 261° pour

3 0/0 at. de Mg, et 550° pour 87 0/0 de Mg ; le maximum correspond à 60 0/0 at. de Mg (15 0/0 en poids) c'est-à-dire à Mg^3Bi^2 , composé défini du type des combinaisons hydrogénées des corps du 5^e groupe du système périodique. L'étude micrographique vérifie cette manière de voir : l'alliage Mg^3Bi^2 est homogène ; pour des proport. plus grandes de Mg ou de Bi, on remarque la présence d'alliages eutectiques et les cristaux diminuent jusqu'à ce qu'ils disparaissent pour les proport. eutectiques. Par son aspect et ses propriétés, Mg^3Bi^2 se distingue de ses composants : il est gris d'acier, bien cristallisé, fragile ; il décompose l'eau à froid d'une façon sensible, mais plus rapidement quand on chauffe. A l'air humide, il se transforme en une poudre gris noir qui paraît être un mélange de MgO hydraté et de Bi ; cette transformation est moins rapide que pour les alliages de Mg avec Pb ou Sn.

A. CORVISY.

Propriétés thermoélectriques des alliages ; N. TOUTOURINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1286-1287 ; 1905, fasc. 9 ; Proc. verb. des séances). — On a étudié les alliages de Cu avec Ag, Zn, Sn, Al et Sb, ceux de Sb et Bi. La mesure des f. électrom. par rapport à Cu était faite à 200°. On a trouvé :

1° Les f. ém. des alliages en fonction de leur composition se représentent par une ligne droite ; le cas le plus simple est celui où les composants ne forment pas de composé chimique ; 2° S'il se forme des composés chimiques, le diagramme est une ligne brisée mais non discontinue formée d'autant de droites qu'il y a de composés, moins un ; 3° Le pt initial et le pt terminal de chaque ligne sont déterminés par les f. ém. des phases formant la série donnée des alliages ; 4° La formation de solution solides ne paraît avoir aucune influence sur la loi de la variation des f. ém. avec la composition ; 5° L'apparition des nouvelles modifications, bien qu'incomplètement étudiée, paraît avoir une influence analogue à celle de la combinaison chimique, c'est-à-dire donner des branches distinctes ; 6° Bi et Sb ne forment pas de combinaisons ; la f. ém. varie proport. à la composition centésimale de l'alliage ; 7° Cu et Zn forment 5 combinaisons : CuZn^{10} , CuZn^4 , CuZn^3 , CuZn^2 et CuZn ; 8° Cu donne deux combinaisons avec Sn et avec Sb : SnCu^3 , SnCu^4 et SbCu^3 , Sb^2Cu^3 ; 9° Al et Cu forment : AlCu^3 , AlCu^2 , Al^2Cu^3 ; 10° Les diagrammes de la fusibilité et de la f. ém. conduisent d'une façon générale au même résultat, mais quand les combinaisons métalliques se décomposent facilement, ou quand elles forment des sol. solides, c'est-à-dire là où la méthode de fusibilité

ne peut indiquer la composition de la combinaison, celle-ci est donnée immédiatement par la mesure thermoélectrique.

A. CORVISY.

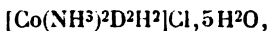
Sur les cobalt-dioximines; L. TSCHUGAEFF (*D. ch. G.*, t. 39, p. 2692-2702; 29.9.1906. Voir aussi *ibid.*, t. 37, p. 1479, et t. 38, p. 2899; *Zeit. anorg. Ch.*, t. 46, p. 160). — L'auteur étudie des composés ammoniaco-cobaltiques renfermant des résidus des α -dioximes, et leur donne le nom de *cobalt-dioximines*. Soit par

exemple la diméthylglyoxime, $\begin{array}{c} \text{RC}=\text{NOH} \\ | \\ \text{RC}=\text{NOH} \end{array}$ (où R est le méthyle),

les composés en question dérivent de $\begin{array}{c} \text{RC}=\text{NO} \quad \text{NO}=\text{CR} \\ | \quad \quad \quad \diagup \text{Co} \diagdown \\ \text{RC}=\text{NO} \quad \text{NO}=\text{CR} \end{array}$ par addition à celui-ci d'ammoniaque ou d'amines (1 ou 2 mol.), plus 2 at. d'hydrogène, ce qui amène la rupture de deux des liaisons entre les quatre NO et le cobalt. Pour abrégé, l'auteur appelle D le

groupe $\begin{array}{c} \text{RC}=\text{NO}- \\ | \\ \text{RC}=\text{NO}- \end{array}$, en sorte que ce que nous avons écrit plus haut devient CoD^2 et le dihydruure serait CoD^2H^2 .

Le chlorure de diméthylglyoximine-cobalt-diamine



s'obtient, soit en chauffant au B.-M. de la diméthylglyoxime, du chlorure cobaltique-penta ou tétrammonié (purpuréo ou lutéo-cobaltique) avec une sol. d'acétate d'ammonium en excès, soit en traitant de même du sulfate carbonato-tétramine-cobaltique et pptant le chlorure par un excès de KCl ou NH_4Cl , soit enfin en oxydant par un courant d'air une sol. de CoCl_2 , diméthylglyoxime et ammoniaque en excès, puis, après concentration pptant par NH_4Cl .

Si, dans la première méthode de préparation donnée plus haut, on opère en présence d'ac. acétique libre, on obtient de la *diméthylglyoximine-chloro-cobaltamine* $\text{CoCl}(\text{NH}_3)\text{D}^2\text{H}^2$, aiguilles ou prismes brun foncé; indifférent vis-à-vis des acides ou des alcalis, ne donne pas les réactions du chlore, non électrolysable. Cependant par NH_3 , on revient au composé précédent.

En procédant de même à l'égard du chlorure xantho- ou iso-xanthocobaltique, on voit se séparer par refroidissement de la *diméthylglyoximine-nitritocobaltamine*, $\text{Co}(\text{NO}^2)(\text{NH}_3)\text{D}^2\text{H}^2$, en petits prismes jaune brun; les caractères des azotites n'y apparaissent pas.

En faisant barboter de l'air pendant quelques heures dans une

sol. de CoCl_2 , diméthylglyoxime et éthylamine, on a par refroidissement de petits prismes ou lamelles jaune brun du *chlorure de diméthylglyoximine-cobalt-diéthylamine* $[\text{Co}(\text{NH}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{D}^2\text{H}^2]\text{Cl}$, très sol. dans l'eau. Par double décomposition, on peut obtenir d'autres sels moins sol. *Iodure* (après addition d'alcool faible), aiguilles jaune d'or; *nitrate*. Par AgOH , on arrive à la base libre $[\text{Co}(\text{NH}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{D}^2\text{H}^2]\text{OH}$, sol. jaune brun, inodore, fortement alcaline.

De même que le dérivé à base d'éthylamine, on prépare en sol. dans l'alcool à 50 0/0 le *chlorure de diméthylglyoximine-cobalt-dipyridine* $[\text{Co}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{D}^2\text{H}^2]\text{Cl}$, en grands crist. bruns; la sol. de ceux-ci dans l'eau chaude, traitée par un léger excès de KOH , donne un ppté brun cristallin de l'*anhydrobase*, $\text{Co}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{D}^2\text{H}^2$ et cette dernière, par NO^3H étendu, donne des lamelles nacrées brunes de l'*azotate* $[\text{Co}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{D}^2\text{H}^2]\text{NO}_3$, dont les sol. fournissent les sels correspondants par addition de KI ou de KSCN .

L. BOURGEOIS.

CHIMIE ORGANIQUE

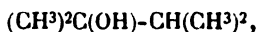
Nitration des carbures saturés contenant deux groupes isopropyle et produits de la nitration (XIII); M. KONOVALOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1119-1125; 1905, fasc. 8). — Le plus simple des carbures contenant le groupe *isopropyle* est le diisopropyle, dont l'auteur avait réussi la nitration en 1893; mais comme ce carbure ne se prépare que difficilement par synthèse, l'auteur, pour ses travaux ultérieurs, l'a extrait des pétroles d'Amérique ou de Bakou. Des portions de ces pétroles bouillant de 55° à 60° , il a obtenu, outre divers dérivés nitrés qu'il décrira plus tard, un dérivé nitré tertiaire, Eb. $168-169^\circ$ sous 750 mm.; la dens. est un peu différente suivant la provenance du carbure; si celui-ci provient du pétrole d'Amérique, la dens. du dérivé nitré tertiaire est $d_4^{20} = 0,9716$.

Ce dérivé cristallise dans le mél. de CO_2 et d'éther; les cristaux fondent à -20° si le carbure provient du pétrole d'Amérique; ils fondent à $5-7^\circ$ si le carbure est le diisopropyle synthétique. Quelle que soit l'origine, la réfr. moléc. a à peu près la valeur théor. (théor. $\text{MR} = 35,189$).

Le dérivé nitré obtenu du pétrole d'Amérique, traité par Sn et HCl, fournit une amine $C^6H^{13}NH^2$; Eb. 104-105° sous 751 mm.; $d_0^{20} = 0,7683$; $d_0^{27} = 0,0514$; $n_D^{17} = 1,4096$, d'où $RM = 33,275$ (théor. 33,377); ne se solidifie pas à -9° ; odeur vive, ammoniacale; absorbe CO^2 et forme un sel solide.

Le chlorhydrate de cette amine, chauffé avec NO^2K , donne un alcool, Eb. 116-118° sous 748 mm.; $d_0^{20} = 0,8367$; $d_0^{19} = 0,8226$; odeur de camphre, comme le dérivé nitré dont il provient.

Cet alcool paraît être le diméthylisopropylcarbinol



de Pavlof; $MR = 31,086$ (théor. 31,241). Cette formule indiquerait celle de l'amine $(CH^3)^2C(NH^2).CH(CH^3)^2$ et celle du dérivé nitré $(CH^3)^2C(NO^2).CH(CH^3)^2$.

Par nitration ultérieure du dérivé mononitré on obtient un composé crist. $C^6H^{12}(NO^2)^2$, f. 208°; ce corps ne donne pas de sels avec les alcalis; il n'est pas transformé en amine par Zn et l'ac. acétique; c'est le dérivé ditertiaire $(CH^3)^2C(NO^2).C(NO^2)(CH^3)^2$. On a pu obtenir la diamine corresp., qui sera étudiée plus tard.

L'heptane $(CH^3)^2CH.CH^2.CH(CH^3)^2$, dont la préparation a été indiquée dans un travail antérieur, a été nitré par NO^2H de dens. 1,11, vers 110-115° en tubes scellés. Une portion du produit s'est dissoute dans KOH alcoolique, d'où CO^2 a séparé un dérivé nitré non encore étudié. La plus grande partie (77 0/0) est insol. dans KOH, c'est un dérivé nitré tertiaire; par distillation on l'a fractionnée. La portion la plus abondante, Eb. 181-182° sous 742 mm., est un liq. incolore, odeur camphrée agréable; $d_0^{20} = 0,9559$; $d_0^{30} = 0,9309$; $n_D^{30} = 1,42355$, d'où $MR = 39,71$ (théor. 39,792); distille sans décomposition; l'analyse correspond à $C^7H^{15}NO^2$. Réduit par Sn et HCl, ce corps forme l'amine $(CH^3)^2C(NH^2).CH^2.CH(CH^3)^2$, Eb. 121-122° sous 747 mm.; $d_0^{30} = 0,7549$; $n_D^{30} = 1,4009$, d'où $MR = 37,83$ (théor. 37,976).

Dans la distillation du dérivé nitré tertiaire, il est resté dans la cornue un résidu, qui cristallise dans l'éther en longs prismes, f. 81-82°; c'est le dérivé dinitré $(CH^3)^2C(NO^2).CH^2.C(NO^2)(CH^3)^2$.

A. CORVISY.

Sur l'addition de l'acide hypochloreux aux composés à soudure éthylénique; L. HENRY (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 127-156; 1907). — A la suite des derniers mémoires de Michaël sur le « principe de partage », l'auteur revient sur la question de la fixation de $ClOH$ sur les composés à liaison éthylénique : il

semble acquis désormais que le propylène, en s'additionnant ClOH donne naissance aux deux chlorhydrines $\text{CH}^3\text{-CHOH-CH}^2\text{Cl}$ et $\text{CH}^3\text{-CHCl-CH}^2\text{OH}$, simultanément. Pour pouvoir éclairer la constitution de la chlorhydrine dérivée de l'isobutylène, l'auteur a préparé la *chlorhydrine isobutylénique- α* $(\text{CH}^3)^2\text{=COH-CH}^2\text{Cl}$ par l'action de CH^3MgBr ou de CH^3MgI sur

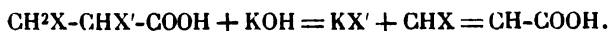


éb. 126-128°, et la *chlorhydrine β* $(\text{CH}^3)^2\text{=CCl-CH}^2\text{OH}$ par addition de HCl à l'oxyde d'isobutylène, éb. : 132-133° (voir Michaël, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 65).

Appendice. — Sur les acides chloro-bromo-propioniques isomères. La fixation de ClOH sur le bromure d'allyle et celle de BrOH sur le chlorure fournissent deux chlorobromhydrines qui sont respectivement :



Le mélange sulfonitrique les transf. en *éthers nitriques*, liq. incol., insol. en H^2O , bouill. vers 200° (avec déc.) $d=1,8$ à 17°. — L'action plus avancée de NO^3H fournit deux *acides chlorobromopropioniques* : *Acide α* , $\text{CH}^2\text{Br-CHCl-COOH}$ f. à 35°, *éther méthylque* $d_{17}=1,645$, Éb. $_{761}=185^\circ$, *éther éthylique*, $d_{18}=1,5175$, Éb. 194-195°; *acide β* $\text{CH}^2\text{Cl-CHBr-COOH}$ f. à 43°. Les deux acides sont sol. dans H^2O , plus ou moins déliquescents, sol. dans l'alcool et dans l'éther; à la distillation, ils se déc. notablement avec départ d'hydracide; une parcelle de l'un peut amorcer la cristall. de l'autre. KOH alcool. les transf. suivant l'équation :



M. SOMMELET.

Nouvelles synthèses du pentaméthyléthanol et de l'hexaméthyléthane; L. HENRY (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 106-115; 1907). — Le pentaméthyléthanol peut être obtenu par d'autres procédés que celui qui a été signalé dans le précédent mémoire : action de CH^3MgBr sur la pinacoline, condensation du chlorure de pseudobutylmagnésium avec l'acétone; il ne prend pas naissance quand, dans la réaction signalée plus haut, on remplace le chloroisobutyrate d'éthyle par l'éther bromé.

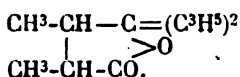
Quant à l'hexaméthyléthane, il a pu être produit par réaction sur CH^3MgBr du *bromure corresp. au pentaméthyléthanol*. Ce

bromure, qui se forme quantitativement, quand on fait passer HBr dans une sol. alcool. de pentaméthyléthanol, est une poudre blanche d'odeur camphrée, f. à 143° en tube scellé. Le chlorure et l'iodure dérivés du pentaméthyléthanol peuvent être obtenus par un procédé équivalent.

M. SOMMELET.

Action de l'iodure d'allyle et du zinc sur l' α -bromopropionate d'éthyle ; synthèse de l'allyléthylallylcarbinol ; A. N. RÉFORMATSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1147-1148; Proc.-verb. des séances ; 1905, fasc. 8). — Par action de l'iodure d'allyle et Zn sur l' α -bromopropionate d'éthyle, l'auteur a obtenu l'allyléthylallylcarbinol $C^{12}H^{20}O$, liquide huileux à odeur faible de terpène ; Eb. 223-224°, $d_0^{22} = 0.876193$, $d_4^{22} = 0.876024$; MR = 57.24, au lieu de la valeur théor. 52.55, c'est-à-dire que la différence 4.69 indique la présence de trois liaisons éthyléniques. Cet alcool est insol. dans l'eau, très sol. dans l'alcool et l'éther. Par des distillations répétées, il se décompose un peu avec élimination d'eau. Il absorbe Br facilement avec production de chaleur et dégagement de HBr. L'analyse du bromure, formé par action de Br sur une sol. éthérée fortement refroidie, correspond à la formule $C^{12}H^{19}OBr^5$; ce corps perd HBr par un séjour prolongé dans l'exsiccateur.

L'alcool s'oxyde facilement par MnO^4K ; avec une sol. à 1 0/0 de MnO^4K , il forme une heptite sirupeuse $C^{12}H^{19}(OH)^7$. — Les produits de la réaction contiennent, en outre, une lactone :



Eb. 155-160° sous 15 mm. — Cette étude est continuée.

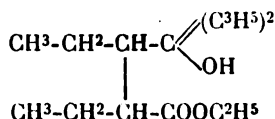
A. CORVISY.

Action de l'iodure d'allyle et du zinc sur l' α -bromobutyrate d'éthyle ; synthèse de l'allylpropylallylcarbinol ; A. N. RÉFORMATSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1148-1149; Proc.-verb. des séances ; 1905, fasc. 8). — Par action de l'iodure d'allyle et de Zn sur l' α -bromobutyrate d'éthyle, l'auteur a obtenu l'allylpropylallylcarbinol $C^{12}H^{22}O$, sous forme d'un liquide huileux à odeur de terpène ; Eb. 236°, $d_0^{19} = 0.88803$; MR = 61.49, au lieu de la valeur théor. 57.15, la différence 4.34 indiquant

l'existence de trois liaisons éthyléniques. Ce corps est insol. dans l'eau, très sol. dans l'alcool et l'éther. Il ne s'oxyde pas sensiblement à l'air ; par distill. répétée, il se décompose un peu avec élimination d'eau. Il absorbe facilement Br avec dégagement de chaleur et perte de HBr. Le bromure, formé par bromuration dans l'éther refroidi, possède, après un séjour de qq. semaines dans l'exsiccateur, une composition voisine de $C^{13}H^{15}OBr^4$.

L'alcool s'oxyde facilement par MnO^4K à 1 0/0 ; il fournit ainsi une heptite sirupeuse $C^{13}H^{21}(OH)^7$; l'éther acétique de cette heptite a la composition $C^{13}H^{20}(OCOCH^3)^6$.

On a aussi constaté dans les produits de la réaction la présence d'un éther d'oxyacide de composition :



Eb, 160-165° sous 14 mm. — Cette étude est continuée.

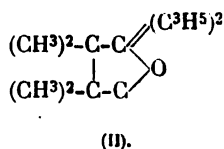
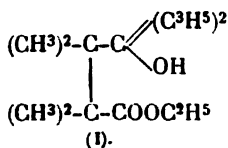
A. CORVISY.

Action de l'iodure d'allyle et du zinc sur l' α -bromisobutyrate d'éthyle ; synthèse de l'allylisopropyldiallylcarbinol ; A. N. RÉFORMATSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1149-1150 ; Proc.-verb. des séances ; 1905, fasc. 8). — L'action de l'iodure d'allyle et du zinc sur l' α -bromisobutyrate d'éthyle a fourni l'allylisopropyldiallylcarbinol, liquide sirupeux, incolore, à odeur de terpène ; Eb. 235°, $d_4^{19} = 0.8928$; $MR = 61.2$, au lieu de la valeur théor. 57.1 ; la différence 4.1 indique trois liaisons éthyléniques. Cet alcool est insol. dans l'eau, très sol. dans l'alcool et l'éther ; il ne s'oxyde pas à l'air ; par distillation répétée, il perd un peu d'eau. Il absorbe le brome énergiquement avec élimination de HBr. Le bromure, obtenu par action de Br sur la solution éthérée refroidie, a la composition : $C^{13}H^{21}OBr^5$.

Oxydé par MnO^4K à 1 0/0, l'alcool fournit un liquide sirupeux rappelant les heptites obtenues avec les homologues inférieurs, mais qu'on n'a pas encore purifié parfaitement, en raison de la faible quantité préparée.

On a, en outre, séparé des produits de la réaction un liquide sirupeux qu'on a fractionné par distillation en plusieurs portions, dont les plus abondantes distillent entre 195 et 200° et entre 225

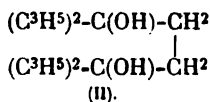
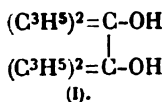
et 300°, sous 14 mm. L'analyse indique que la première est surtout l'éther d'oxyacide (I).



La seconde serait principalement formée de la lactone (II).

A. CORVISY.

Sur la synthèse des alcools monoatomiques saturés de la série $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}\text{O}$; A. N. RÉFORMATSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1150-1154 ; Proc.-verb. des séances ; 1905, fasc. 8). — La réaction de l'iodure d'allyle et de Zn sur les éthers des acides halogénés peut être considérée comme une méthode générale de préparation des alcools $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}\text{O}$; le remplacement de Zn par Mg ne conduit pas au but. L'auteur a donné la marche de cette synthèse (*Bull.*, t. 33, p. 1168) ; mais la réaction se fait aussi dans une autre direction : Zn agit de façon à unir 2 mol. d'éther de l'acide halogéné, ce qui forme un éther d'acide bibasique qui réagit à son tour sur Zn et $\text{C}^3\text{H}_5\text{I}$. La réaction n'a pas encore été étudiée dans tous les détails, mais les premières recherches ont montré qu'avec l'éther chlorocarbonique, on obtient le tétraallyl-éthylèneglycol (I), et avec l'éther chloroacétique, on a le tétraallylbutylèneglycol (II).

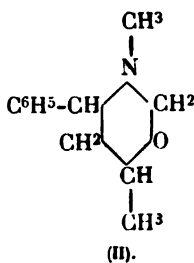
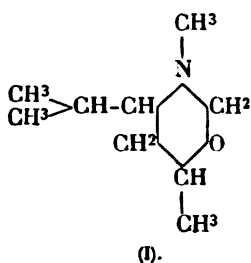


Avec l'éther α -bromopropionique, on a obtenu une lactone, et avec l'éther α -bromobutyrique, un oxyacide, et enfin avec l'éther α -bromisobutyrique, un mélange d'un éther d'oxyacide et de sa lactone, indiqués dans les mém. qui précèdent.

On a même observé une troisième direction de la réaction, le remplacement de l'halogène de l'éther de l'acide halogéné par le radical allyle ; ainsi, avec l'éther chlorocarbonique, on a obtenu l'ac. α -crotonique, qui a dû se former par isomérisation de l'ac. vinylacétique.

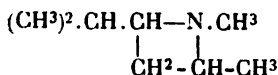
Les rendements en produits de la première et de la seconde réaction sont dans des rapports qui dépendent du poids moléc. de l'acide halogéné : si celui-ci augmente, le rendem. en alcool diminue et le rendem. en produits condensés augmente.

en maintenant la réaction constamment acide par add. de HCl. On concentre et entraîne l'amino-alcool par la vapeur d'eau. C'est un liq. incolore à odeur d'amine et distillant entre 199-202°. La formaldéhyde en sol. aqueuse réagit avec cette base pour donner un comp. éb. 179-181°, fournissant un *chloraure* liquide et un *chloroplatinate* crist.; le nouveau produit répond à la formule $C^9H^{19}NO$, d'une *tétrahydrométoxazine* (I)



Cette base réagit avec l'iodure de méthyle et le produit formé donne un chloraure crist. en aiguilles f. à 136-139°.

Le méthyl-2-méthylaminohexanol, chauffé avec HBr en tube scellé, donne un bromure qui n'a pas été isolé, mais qui fut immédiatement distillé avec de la potasse. On obtient un liq. éb. 125-129°, dont la compos. correspond à la *N-α-diméthyl-γ-isopropyl-triméthylèneimine* et dont le *picrate* crist. en fines aiguilles f. à 128-131° :

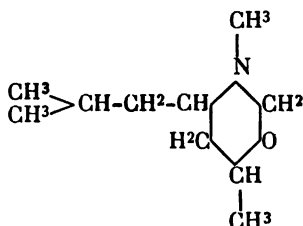


Cette imine réagit avec l'iodure de méthyle et la nouvelle base donne avec le chl. de platine un *chloroplatinate* crist.; de même l'iodure d'éthyle fournit des produits analogues.

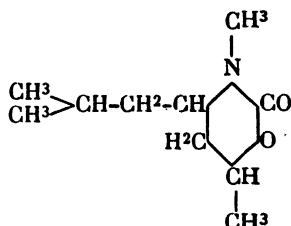
Phényl-1-méthylamino-1-butanol-3. — Se prépare en fixant la méthylamine sur la benzylidène-acétone et réduisant la solution par l'amalgame de sodium. Le produit de la reduct., repris par l'éther, cristallise par évap. de celui-ci; il est purifié par distillation et bout à 153-154° sous 17-18 mm.; par refroidissement, il cristallise et f. à 56-57°. Il est sol. dans l'eau, forme un *chloroplatinate* f. à 140°; il réagit avec l'iodure de méthyle et le produit formé donne un *chloraure* crist. en petites aiguilles f. à 131-134°. Le phényl-1-méthylamino-1-butanol-3 donne un *dérivé nitrosé* huileux; il réagit aussi avec l'aldéhyde formique pour donner un liquide alcalin (éb. 131° sous 15 mm.) à odeur d'oxazine. Son *chloraure* f. à 153-157°. La base a la formule II. A. WAHL.

Préparation d'amino-alcools en partant des cétones non saturées (II) ; Moritz KOHN et J. GIACONI (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 461-478; 31.5.1907). — *Méthyl-2-méthylamino-4-heptanol-6*. — Se prépare en traitant l'isométhylhepténone (provenant de la condensation de l'acétone avec l'aldéhyde isovalérique) par une sol. aqueuse de méthylamine à 33 0/0. La liqueur devient jaune ; elle est finalement neutralisée par HCl à —4-6 0/0 et le produit est réduit par l'amalgame de sodium en ayant soin de maintenir la réaction acide par addition d'HCl. La base formée est mise en liberté par KOH, entraînée à la vap. d'eau, puis distillée dans le vide.

L'amino-alcool $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{NH}.\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{CH}_3$ est un liq. incolore éb. 106-107° sous 16 mm., dont les sels doubles d'or et de platine sont résineux. La fonction amine secondaire de ce produit est mise en évidence par l'action de l'iodure de méthyle qui donne un dérivé dont le *chloraure* crist. en écailles jaunes répondant à $[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NO}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]\text{AuCl}_3$. — L'amino-alcool donne un dérivé *nitrosé* huileux ; avec l'aldéhyde formique en sol. aqueuse, il donne une *tétrahydrométoxazine* (I) :



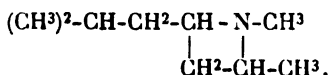
(I).



(II).

dont le *chloraure* f. à 134° en se déc. et le *chloroplatinate* crist. en aiguilles orangées. Cette base additionne l'iodure de méthyle ; le chloraure du nouveau produit f. à 123-124° et le chloroplatinate f. à 134-135°. L'éther chlorocarbonique réagit avec l'amino-alcool en donnant une lactone d'un acide carbamique (II), qui est un liq. éb. 170.5 sous 11 mm. — L'oxyde d'éthylène agit également avec l'amino-alcool : il se forme un glycol éb. 161-162° sous 13 mm.

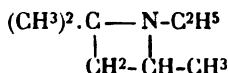
N-α-diméthyl-γ-isobutyltriméthylène-imine. — S'obtient en chauffant l'alcool avec HBr, puis éliminant le Br par la potasse. C'est une huile incol. mobile, éb. 152-154° :



Son *picrate* crist. en aig. jaunes f. à 93-94°. Cette base donne un *chlorométhylate* dont le *chloraurate* f. à 63-64° et son *chloroplatinate* à 170-171°. L'iodométhylate de cette base, traité par l'oxyde d'argent, fournit une base $C^{10}H^{11}N$, éb. 168-171°, dont la constitution n'est pas bien déterminée. Son *chloroplatinate* f. à 135-138° : elle donne un produit d'addition avec CH_3I , et cet iodométhylate, traité par l'oxyde d'argent, donne un hydrate d'ammonium que la distillation décompose en triméthylamine et *hydrocarbure*, éb. 120-122°, dont l'analyse répond à C^8H^{14} , capable de fixer Br^2 en sol. dans le tétrachlorure de carbone.

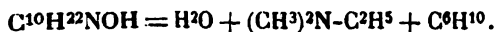
A. WAHL.

Sur les dérivés de la diacétonalcamine (VI) ; KOHN et Otto MORGENSTERN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 379-508; 31.5.1907). — L'oxyde de mésityle, agité avec une sol. aqueuse d'éthylamine s'y dissout; le produit, neutralisé par HCl et réduit par l'amalgame de sodium, fournit, avec un rendem. de 50 0/0, l'*éthyl-diacétonalcamine* $(CH_3)_3.C(NH.C^2H_5).CH_2.CHOH.CH_3$. C'est un liq. éb. 190.5-191° qui, traité par l'ac. bromhydrique fumant pendant 5 heures à 100°, donne un bromhydrate du dérivé bromé crist. en une masse blanche. Celle-ci, déc. par KOH , donne une base. éb. 117°, répondant à $C^8H^{17}N$, et qui est la *N-éthyl- α,γ,γ -triméthyl-triméthylène-imine*



dont le *chloraurate* f. à 115-116°, le *chloroplatinate* f. à 163-170° et le *picrate* crist. en aiguilles jaunes soyeuses f. à 176°, 5-177°, 5.

La nouv. base s'unit à l'iodure de méthyle et l'iodométhylate, transf. en chlorométhylate par $AgCl$, donne un *chloraurate* se déc. à 161° et un *chloroplatinate* f. à 151° en se déc. L'iodométhylate s'obtient sous forme cristalline et peut être transf. en hydrate d'ammonium par l'oxyde d'argent humide. Cet ammonium se déshydrate à la distillation et donne une nouvelle base $C^9H^{10}N$, éb. 154-156°, dont le *chloraurate* huileux est instable, le *chloroplatinate* crist. et f. à 159-160°, et le *picrate*, à 85°, 5-86°, 5. La base non saturée $C^9H^{10}N$ fixe à son tour CH_3I , et l'iodométhylate, déc. par l'oxyde d'argent, donne l'hydrate d'ammonium, lequel est décomp. à la distillation en diméthyléthylamine, eau et un *hydrocarbure* C^6H^{10} , éb. 74-75° :



Pour fixer la constitution de cet hydrocarbure, on l'a soumis à

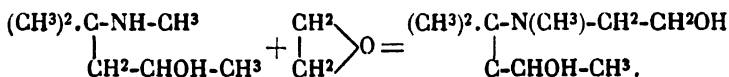
l'action du brome au sein du tétrachlorure de carbone, ce qui a fourni un dérivé dibromé, et à l'action de KMnO_4 en sol. alcaline. Cette oxydation fournit de l'acétone, de l'acide formique et de l'acide acétique. L'oxydation nitrique donne de l'acide oxalique ; sa constitution semble devoir être représentée par :



Méthyléthylldiacétonalcamine. — S'obtient à partir de la méthylldiacétonalcamine en la traitant par l'iodure d'éthyle au B.-M. C'est un liq. faibl. coloré en jaune, éb. 197-198°, qui, abandonné à lui-même avec un excès de CH_3I , à froid, donne un *iodométhylate* crist. en fines aiguilles. Transf. en chlorométhylate par AgCl , celui-ci donne un *chloroplatinate* et un *chloraure* cristallisés. La méthyléthylldiacétonalcamine donne un *dérivé benzoylé*, éb. 177° sous 15 mm. ; traitée par HBr fumant, puis par la potasse, elle fournit une base $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{N}$, éb. 154-156°, dont les dérivés sont identiques à ceux de la base de cette formule décrite plus haut. L'identité se poursuit encore en méthylant cette base, formant l'hydrate d'ammonium et le déc. par la chaleur, ce qui donne un carbure C^8H^{10} ident. au précédent.

A. WAHL.

Sur les dérivés de la diacétonalcamine (VII) ; Moritz KOHN et Karl SCHLEGL (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 509-528 ; 31.5.1907). — Dans une com. précédente (v. *Bull.*, t. 36, p. 860), on a montré que la méthylldiacétonalcamine se condense avec l'oxyde d'éthylène pour donner un glycol :



Ce glycol, chauffé avec l'anhydr. acétique, donne un *diacétate*, éb. 159° sous 15 mm. L'oxydation du glycol par l'acide chromique en milieu sulfurique fournit de la sarcosine, isolée sous forme de son sel de cuivre, de l'acide acétique, de l'acide carbonique et de l'acétone.

La méthylldiacétonalcamine, chauffée avec l'iodure d'allyle, donne la *méthylallyldiacétonalcamine*, éb. 212-215° ; c'est un liquide incol. à odeur de poireau. Son *chloroplatinate* se déc. à 191°,5 ; mise en contact avec de l'iodure de méthyle à froid, elle donne un *iodométhylate* qui, transf. en chlorométhylate, a été caract. par

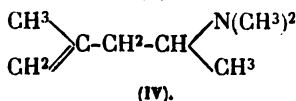
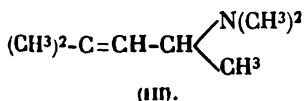
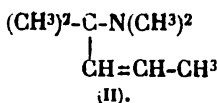
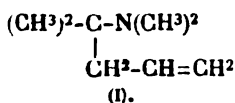
son sel de platine. — *Méthylpropyldiacétonalcamine*, liq. à odeur d'amines, éb. 213-215°. Son *chloroplatinate* se colore à 192° et se déc. à 195°; la base additionne CH_3I . — *Méthylbenzyldiacétonalcamine*. C'est un liq. incol., éb. 169-171° sous 18 mm. Son *chloroplatinate* se déc. à 197-198°.

Les auteurs décrivent alors un perfectionnement dans la prép. de la *diméthylldiacétonalcamine*, consistant à opérer à froid la comb. de l'oxyde de mésityle et de la diméthylamine. C'est un liq. éb. 188-189° qui réagit avec $\text{C}^8\text{H}^3\text{I}$ en tube scellé à 100°; l'iodométhylate, transf. en chlorométhylate, a été caractérisé par son *chloraure*, f. à 88-90°, et le *chloroplatinate* se déc. à 156-158°. La diméthylldiacétonalcamine, traitée par HBr fumant, puis par KOH , donne une base non saturée $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{N}$, éb. 138-140°, dont le *chloroplatinate* se déc. à 176°, et le *picrate* f. à 174-175° en se déc. On a décrit dans un mémoire précédent la *N- α . γ . γ -tétraméthyltriméthylène-imine*, qui se transf. en une base $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{N}$, éb. 138-140°, mais dont les dérivés diffèrent entièrement; ces bases sont donc isomères. La nouvelle base fixe CH_3I , et on peut, en distillant l'hydrate d'ammonium corresp., obtenir un *hydrocarbure* C^8H^{10} , éb. 74-75°, dont l'oxydation par KMnO_4 permet d'établir la constitution. Cette oxyd. donne de l'acétone, de l'acide formique et de l'acide acétique, ce qui s'explique par la formule $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}.\text{CH} = \text{CH}_2$. L'oxyd. par l'acide nitrique donne de l'acide oxalique.

A. WAHL.

Sur les dérivés de la diacétonalcamine (VIII); Moritz KOHN et Otto MÖRGENSTERN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 529-536; 31.5.1907).

— Dans le mémoire précédent, on a montré que la base non saturée $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{N}$, provenant de la diméthylldiacétonalcamine, est différente de celle venant de la *N- α . γ . γ -tétraméthyltriméthylène-imine* par addition de CH_3I et distill. de l'hydrate d'ammonium. Quoique différentes, ces 2 bases fournissent le même hydrocarbure C^8H^{10} . Il en résulte que, des 4 bases non saturées qui peuvent être obtenues théoriquement à partir de la *N- α . γ . γ -tétraméthyltriméthylène-imine* et qui sont :



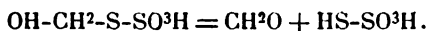
il n'y a que (I) et (III) qui puissent donner l'hydrocarbure C^8H^{10} , dont la constitution a été indiquée ci-dessus. A. WAHL.

Sur les dérivés de la diacétonalcamine (IX); Moritz KOHN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 537-541 ; 31.5.1907). — La diacétonalcamine réagit énergiquement avec le chlorure de benzyle pour donner la *benzyldiacétonalcamine*. C'est un liquide éb. $164-165^\circ$ sous 15 mm.; il se forme en même temps de la tribenzylamine f. à $91^\circ,3$. Le *chloraurate* de la base crist. en feuillets brillants f. à $157-160^\circ$, et son *chloroplatinate* est également cristallisé. La benzyldiacétonalcamine donne un *dérivé nitrosé* qui cristallise et f. à $44-48^\circ$. A. WAHL.

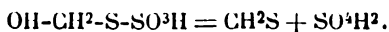
Transformation des aldéhydes en cétones au moyen du diazométhane ; Fritz SCHLOTTERBECK (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1826-1827 ; 11.5.1907).

Article de controverse en réponse à la communication de H. Meyer (*D. ch. G.*, t. 40, p. 847 ; 1907). — Sur le même sujet.

Combinaisons de l'acide thiosulfurique avec les aldéhydes (II) ; Otto SCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 865-873 ; 9.3.1907). — Dans un mém. précédent (*Bull.*, t. 2, p. 1006 ; 1907), l'auteur a montré qu'en faisant réagir l'aldéhyde formique, l'hyposulfite et la diméthyl-*p*-phénylènediamine, il se forme un acide formaldéhyde-thiosulfonique. Cet acide est partiellement décomp. en solution aqueuse, d'après :



L'équilibre dépend de la concentration des corps réagissants, d'après la relation $C = K.C' + C''$. Si C' représente la conc. de l'aldéhyde et C'' celle de l'acide, on voit que la quantité d'acide hyposulfureux diminue, si la conc. de l'aldéhyde formique augmente. Comme l'acide hyposulfureux se décomp. en donnant du soufre, on peut en mesurer la quantité par le temps que met le liq. à se troubler. Quand il y a 1^{mol},32 d'aldéhyde pour 1 mol. d'acide thiosulfurique, il n'y a plus de dépôt de soufre. Dans les solutions concentrées, il se dépose de la trithioformaldéhyde et il se fait de l'ac. sulfurique :



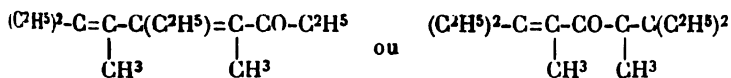
Dans les liqueurs étendues où la thioformaldéhyde ne se dépose pas, il se fait un équilibre. Dans le dosage des hyposulfites par l'iode, la présence de la formaldéhyde ne modifie pas la réaction ; au contraire, les solutions d'acide hyposulfureux, en présence de formaldéhyde, donnent avec l'iode une réaction extrêmement lente.

A. WAHL.

Rectification ; Otto SCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1483 ; 13.4.1907). — Rectification relative à des données analytiques concernant le mémoire précédent.

Sur la pinacone de la diéthylcétone et les dérivés qu'elle fournit par l'action des acides étendus ; **Max SAMEC** (*Mon. f. ch.*, t. 28, p. 739-765 ; 10.7.1907). — Dans la pinacolisation de la cétone ordinaire on admet que la transpos. de la pinacone en pinacoline se fait par la migration simultanée d'un groupe OH et d'un méthyle. Si les groupes méthyles sont remplacés par des radicaux plus lourds, la pinacolisation ne se fait plus, mais on obtient des hydrocarbures et des oxydes (Zumpfe, S. Kohn, Goldberger et Tandler). La nature des produits obtenus par Kohn dans le cas de la diéthylcétone n'étant pas connue, sa recherche fait l'objet de ce mémoire.

La prép. de la pinacone de la diéthylcétone a lieu par Na au sein d'une sol. étherée placée au-dessus de carb. de potasse à 20 0/0. A côté de la pinacone il se forme un liq. éb. 153-155° sous 20 mm., qui ne se solidifie pas à -80°, et dont la compos. correspond à $C^{15}H^{36}O$, d'une *phorone* : elle fixe Br^4 et donne une *oxime* f. à 52°, de plus son poids moléc. coïncide avec celui d'une *phorone* :

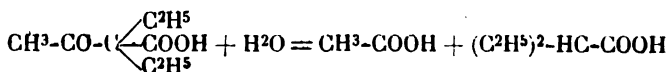


L'oxyd. permanganique à froid a fourni de l'acide propionique et acétique caract. par leurs sels d'argent et, de plus, on a trouvé de l'acide pyruvique. Ces composés ne permettent pas d'établir la constitution de la phorone, mais par analogie avec la phorone ordinaire, la formule symétrique est la plus vraisemblable. L'action de l'ac. sulfurique étendu sur la pinacone fournit comme

l'indique Kohn, un hydrocarbure et un oxyde $C^{10}H^{20}O$. Pour déterminer sa constitution, l'oxyde a été soumis à l'action du permanganate dans différentes conditions. En ajoutant à froid 2 at. d'oxygène à l'oxyde émulsionné dans l'eau, le permanganate est rapidement réduit; en distillant à la vap. d'eau, il passe une huile qui est séchée et distillée : on obtient une portion principale éb. 180° qui a pour compos. et poids moléculaire $C^9H^{18}O$.

Cette subst. ne réagit pas avec Br, ne donne pas d'oxime; si ce corps n'est pas un mélange à pt. d'ébull. constant il faut admettre que le corps primitif a perdu un CH^3 dans l'oxydation. Le produit $C^9H^{18}O$ est oxydé à son tour par 2 at. d'oxygène à chaud; le distillat acide de l'entraînement à la vap. d'eau est transf. en sel de Ba, les premières fractions crist. en aiguilles répondent à $C^9H^{17}O^3Ba$, les autres à $C^9H^{11}O^3Ba$. Ce dernier est le sel de Ba d'un acide oxycaproïque; la const. de cet acide est donnée par l'oxydat. chromique laquelle fournit un mélange de diéthylcétone, d'acide propionique et d'acide acétique et d'ac. carbonique. C'est donc de l'acide α -oxy-diéthylacétique (C^2H^5) $_2$.C(OH).CO ^2H .

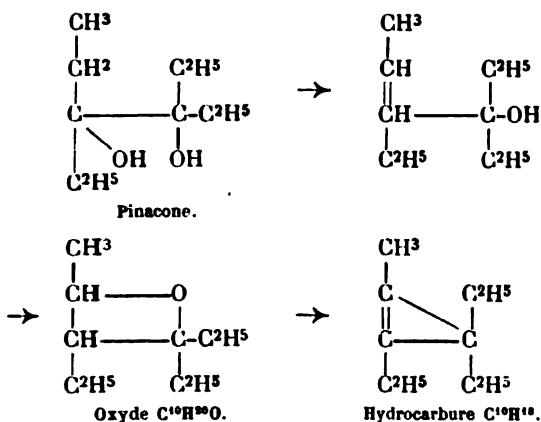
L'oxydation de l'oxyde $C^{10}H^{20}O$ par le permanganate à fond a donné un composé $C^7H^{14}O$, éb. $137-139^\circ$, qui est la diéthylacétone non symétrique; comme acide volatil avec la vap. d'eau, on a trouvé un ac. dont le sel d'argent correspond à $C^8H^{13}O^3Ag$ et qui est déc. par les ac. étendus en ac. acétique et acide diéthylacétique; c'est de l'acide diéthylacétylacétique :



Enfin il se trouve encore parmi les produits d'oxydations un acide en C^{10} dont le sel d'argent crist. en prismes $C^{10}H^{19}O^4Ag$. C'est le sel d'un dioxyacide. La réduction par Na et l'alcool de l'oxyde $C^{10}H^{20}O$, fournit une très petite quantité d'un alcool $C^{10}H^{22}O$, éb. 205° et n'additionnant pas le Br; il y en avait trop peu pour établir sa constitution. Dans l'action de l'ac. sulfurique sur la pinacone, il se forme à côté de l'oxyde dont il a été question un hydrocarbure $C^{10}H^{18}$. L'oxydation de ce produit par le permanganate fournit le même acide $C^{10}H^{20}O^4$ précédent, et de l'acide oxydiéthylacétique, acétique, propionique.

La réduction de l'hydrocarbure par Na et l'alcool a donné un corps éb. $190-200^\circ$ qui est un hydrocarbure $C^{10}H^{20}$ n'additionnant pas de brome. Ces données expérimentales permettent de se faire

une idée sur le mécanisme de l'action de l'acide sulfurique :



A. WAHL.

Sur quelques combinaisons de la guanidine avec les sucres (1^{re} partie) ; R. S. MORRELL et A. E. BELLARS (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1010-1033; 6.1907). — Quand on mélange deux solutions alcooliques de guanidine et d'un sucre, tel que le glucose, le lévulose, le mannose, l'arabinose, le rhamnose, le galactose ou le maltose, il se forme un précipité blanc micro-cristallin. La formule générale pour les glucose-, lévulose- et mannose-guanidine est $3\text{C}^6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 2\text{CN}^3\text{H}^5$. En solutions demi-normales, les composés sont dissociés en leurs composants dans le rapport de 71 0/0. La dépression des points de congélation des mélanges de solutions de dextrose et de guanidine confirme les vues d'Euler (*D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 2551, et 1906, t. 39, p. 350) relativement au caractère acide des hydrates de carbone en solution aqueuse. Le degré de basicité de la guanidine, comparé à celui de la soude caustique, était déterminé par l'étude de la saponification de l'acétate d'éthyle et par la vitesse de la diminution du pouvoir rotatoire d'une solution d'hyoscyamine en présence de guanidine (Witt et Bredig, *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 2777). Les basicités relatives de la guanidine et de la soude caustique sont dans le rapport de 0.8 à 1. Les solutions aqueuses de glucose-, lévulose- et mannose-guanidine présentent une diminution graduelle de rotation optique jusqu'à une valeur minimum qui est la même pour les trois composés. Cette propriété avait été aussi constatée par Lobry de Bruyn dans l'action des alcalis sur les sucres.

Les résultats obtenus dans l'étude de la multirotation de solutions

de dextrose-, lévulose- et mannose-guanidines peuvent être résumés de la façon suivante :

1° La diminution de l'angle de rotation jusqu'à un certain minimum constant représente, dans le cas de la glucose- et lévulose-guanidine, un équilibre apparent entre la glucose et le lévulose au moyen d'une substance intermédiaire X, dont la concentration à un moment quelconque est très petite.

2° Dans le cas de la mannose-guanidine, la diminution de l'angle de rotation jusqu'à un minimum constant correspond à la formation de lévulose et de glucose.

3° Les constantes de vitesse pour la transformation des divers sucres sont les suivantes :

Dextrose en lévulose, 0.0015; lévulose en dextrose, 0.0021; mannose en lévulose et dextrose, 0.00086; mannose en lévulose, 0.0005; mannose en dextrose, 0.00036.

La vitesse de la transformation inverse du lévulose et dextrose en mannose est très faible..

4° Il se fait une disparition lente et continue du composé X pour former des acides, accompagnée d'une disparition du glucose et du lévulose en proportion constante et d'une disparition du mannose suivant le schéma :

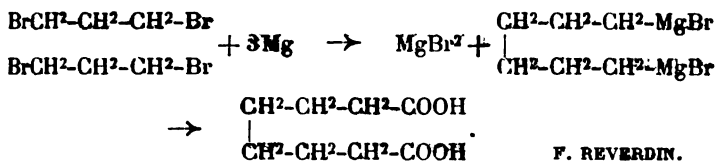


Quand l'équilibre optique a été atteint, le rapport du lévulose au glucose demeure constant jusqu'à ce que la formation d'acides cesse.

A. HÉBERT.

Nouvelle synthèse de l'acide subérique au moyen des composés organiques du magnésium ; M. ZELINSKY et J. GATT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3049-3050; 6:7.1907). — Dans le but de faire la synthèse de l'acide glutarique les auteurs ont fait réagir d'après la méthode connue le magnésium et l'acide carbonique sur le bromure de triméthylène ; chaque introduction de magnésium dans la solution de ce composé dans l'éther provoque un dégagement gazeux constitué par du triméthylène mélangé à une certaine quantité de propylène et il se forme non pas de l'acide glutarique, mais bien de l'acide subérique. Le rendement est défectueux et la réaction se passe sans doute, en vertu de l'équation suivante, en

admettant qu'il se forme intermédiairement du *bromure d'hexaméthylène-1-6-dimagnésium*.



F. REVERDIN.

L'addition d'iode aux acides acétyléniques; **Thomas Campbell JAMES** et **John Joseph SUDBOROUGH** (*Chem. Soc.*, t. 94, p. 1037-1045; 6.1907). — On obtient les biiodures des acides tétrologique et phénylpropiolique en ajoutant graduellement une solution aqueuse de sulfate de cuivre (1 molécule) à une solution aqueuse du sel de potassium de l'acide (1 molécule) mélangée à un excès d'iodure de potassium, en ayant soin d'agiter pendant le mélange.

Les biiodures sont isolés en chauffant ce mélange dont on sépare l'iodure cuivreux, et en acidifiant avec un acide minéral. On obtient les mêmes iodures en mélangeant les solutions aqueuses des sels de potassium avec un excès d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium et en laissant en contact pendant plusieurs jours. On n'a pu isoler aucun biiodure défini avec les acides ortho et paranitrophénylpropioliques et avec l'acide acétylènedicarbonique, bien que dans le cas des deux premiers composés, il y ait fixation d'iode. Les acides éthyliques, même quand ils contiennent des liaisons conjuguées, ne se combinent pas avec l'iode d'une façon appréciable.

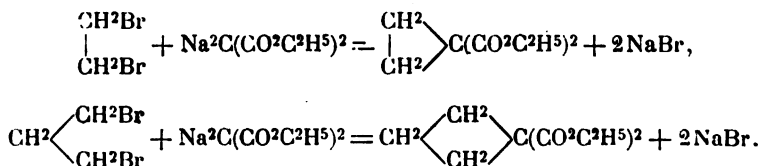
Les auteurs ont déterminé les constantes de vitesse pour les réactions entre une solution d'iode dans l'iodure de potassium et les sels de potassium des acides tétrologique, phénylpropiolique, ortho et paranitrophénylpropioliques. La réaction dans tous les cas est bimoléculaire quand on emploie des solutions aqueuses.

Enfin, on a étudié la réaction entre l'iode et l'acide phénylpropiolique dans l'alcool absolu et dans l'alcool aqueux, avec et sans addition d'iodure de potassium. La réaction est beaucoup plus lente qu'en solutions aqueuses.

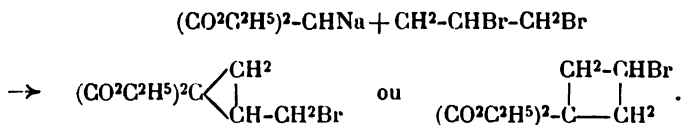
A. HÉBERT.

L'action du tribromopropane sur le dérivé sodé du malonate d'éthyle (1^{re} partie); **William Henry PERKIN** et **John Lionel SIMONSEN** (*Chem. Soc.*, t. 94, p. 810-840; 5.1907). — Dans cette étude, les auteurs ont cherché à résoudre le problème de la facilité relative de formation des anneaux tri- et tétraméthyléni-

ques en employant des réactions présentant une égale possibilité pour la formation de ces deux anneaux. On sait que le dérivé sodé du malonate d'éthyle réagit sur le bromure d'éthylène et sur le bromure de triméthylène en formant les éthers cyclopropane- et cyclobutanedicarboniques :



En employant le tribromopropane $\text{CH}^3\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}^3\text{Br}$ dont la molécule contient à la fois les deux bromures précédents, un des atomes de brome en position α doit réagir d'abord sur le dérivé sodé du malonate d'éthyle, et la seconde période de la réaction pourrait donner lieu à la formation aussi bien d'un anneau en C^3 que d'un anneau en C^4 :



Pour s'assurer de la stabilité relative des atomes de brome α et β , on traite le tribromopropane par l'éthylate de sodium et on obtient l'éther β -bromoallyléthylque $\text{CH}^3=\text{CBr-CH}^2.\text{OC}^2\text{H}^5$, cette décomposition prouvant que l'atome de brome β réagit moins rapidement que les deux autres; ce qui favoriserait la formation subséquente d'un anneau en C^4 .

En traitant alors le dérivé sodé du malonate d'éthyle par le tribromopropane, on obtient un éther bromé $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^4\text{Br}$ que la potasse alcoolique transforme en un acide bibasique $\text{C}^4\text{H}^4(\text{CO}^2\text{H})^2$, rapidement décomposable par la chaleur avec formation de l'acide monobasique correspondant $\text{C}^4\text{H}^5.\text{CO}^2\text{H}$.

Or, l'action du tribromopropane est entièrement différente de celle des bromures d'éthylène et de triméthylène dans les mêmes conditions. L'éther bromé $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^4\text{Br}$ est le γ -bromoallylmalonate d'éthyle $\text{CH}^3=\text{CBr-CH}^2\text{-CH}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$; les deux acides bibasique et monobasique formés comme il est dit plus haut possèderaient en réalité les formules $\text{CH}\equiv\text{C-CH}^2.\text{CH}(\text{CO}^2\text{H})^2$ et $\text{CH}\equiv\text{C-CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$ et les auteurs les désignent sous les noms

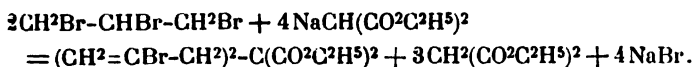
d'acide Δ^7 -butinène- α,α -dicarbonique et d'acide Δ^7 -butinène- α -carbonique. Ces deux corps sont d'ailleurs remarquablement stables, puisqu'ils ne sont pas réduits par l'amalgame de sodium, à l'ébullition. Leurs dérivés méthylés sont les acides Δ^3 -pentinène- β,β -dicarbonique et Δ^3 -pentinène- β -carbonique, possédant les propriétés correspondantes.

Les auteurs ont enfin déterminé les densités, les pouvoirs rotatoires magnétiques et les pouvoirs réfringents de quelques-unes des nouvelles substances décrites dans cette communication et qui sont les suivantes :

γ -Bromallylmalonate d'éthyle, huile incolore d'odeur désagréable. — Acide Δ^7 -butinène- α,α -dicarbonique, tables incolores, fusibles à 139° en se décomposant, solubles dans les solvants organiques. — Acide acétonylmalonique $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}^2\text{H})_2$, tables incolores, fusibles à 150° en se décomposant en acide carbonique et acide lévulique. — Acide Δ^7 -butinène- α -carbonique, longues aiguilles satinées fusibles à 57°, bouillant à 203-204° sous 766 mm. — Acide $\gamma\gamma$ -dibromovalérique $\text{CH}_3\text{CBr}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}^2\text{H}$, tables incolores fondant à 52-53°. — Acide $\gamma\gamma$ -diiodovalérique, aiguilles incolores fondant à 90°. — Acide Δ^3 -pentinène- β,β -dicarbonique, tables incolores fondant à 134° en se décomposant. — Acide Δ^3 -pentinène- β -carbonique, huile incolore visqueuse, d'odeur désagréable.

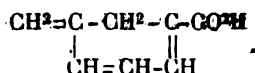
A. HÉBERT.

L'action du tribromopropane sur le dérivé sodé du malonate d'éthyle (2° partie). — Formation de l'acide Δ^7 -heptadiinène- δ -carbonique (acide ψ -métatoluïque) $(\text{CH} \equiv \text{C}\cdot\text{CH}_2)_2\text{CHCO}^2\text{H}$; William Henry PERKIN et John Lionel SIMONSEN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 840-848; 5.1907). — Dans leur travail précédent, les auteurs ont constaté que, dans l'action du tribromopropane sur le dérivé sodé du malonate d'éthyle, en dehors du γ -bromoallylmalonate d'éthyle, il se formait un autre éther bromé, bouillant à 191° sous 11 mm. et qui est le $\gamma\gamma$ -dibromodiallylmalonate d'éthyle, formé d'après l'équation :



Cet éther, par digestion avec la potasse alcoolique, perd de l'acide bromhydrique et donne l'acide Δ^7 -heptadiinène- δ -carbonique cristallisant en prismes fusibles à 47°, cet acide se changeant très facilement par simple ébullition avec l'eau, par trai-

tement à l'acide bromhydrique froid ou par l'action du perchlorure de phosphore en acide mélatoluique isomérique.



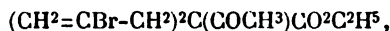
A. HÉBERT.

L'action du tribromopropène sur le dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle; Thomas Edward GARDNER et William Henry PERKIN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 848-855; 5.1907). — Le principal produit de cette réaction est le γ -bromallylacétylacétate d'éthyle $\text{CH}_2=\text{CBr}.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$, corps distillant à 121° sous 8 mm., et dont l'hydrolyse par la potasse alcoolique donne l'acide Δ^1 -butinène- α -carbonique $\text{CH}\equiv\text{C}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$, fusible à 55-57°; tandis que l'hydrolyse par l'acide sulfurique dilué donne la β -bromallylacétone $\text{CH}_2=\text{CBr}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{COCH}_3$, bouillant à 83° sous 8 mm. Ce dernier composé fournit une oxime liquide et une semicarbazone cristalline fusible à 150°; par réduction avec le sodium et l'alcool, on obtient l'alc. oxy-5-hexylénique (méthylcrotonylcarbinol) $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

Par digestion avec la potasse alcoolique, la β -bromallylacétone perd de l'acide bromhydrique en formant la méthyl- Δ^1 -butinène-cétone $\text{CH}\equiv\text{C}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{COCH}_3$, huile incolore distillant à 149° sous 749 mm., fournissant une oxime fusible à 48° et une semicarbazone fondant à 136°, et donnant un précipité jaune de dérivé cuprique quand on additionne ses solutions aqueuses de chlorure cuivreux ammoniacal.

Le dérivé sodé du méthylacétylacétate d'éthyle réagit rapidement sur le tribromopropène et le méthyl- γ -bromallylacétylacétate d'éthyle $\text{CH}_2=\text{CBr}.\text{CH}^2.\text{CCH}_3(\text{COCH}_3)\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$ ainsi produit, donne, par hydrolyse par la potasse alcoolique, l'acide Δ^5 -pentinène- β -carbonique $\text{CH}\equiv\text{C}.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}^2\text{H}$, bouillant à 207°.

Le γ - γ -dibromodiallylacétylacétate d'éthyle



se produit en petite quantité quand on fait digérer le tribromopropène avec le dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle; c'est une huile visqueuse qui distille à 175-180° sous 8 mm. et qui est hydrolysée par la potasse alcoolique avec formation d'acide Δ^4 -heptadiinène- δ -carbonique, dont l'étude a fait l'objet d'un mémoire précédent.

A. HÉBERT.

Essais de synthèse du nitroacétonitrile (II). Amidoximes halogénées ; Wilhelm STEINKOPF et L. BOHRMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1633-1643 ; 27.4.1907). — Les auteurs ont continué leurs recherches en vue de faire la synthèse du nitroacétonitrile. Ils ont essayé de déshydrater l'amitroacétamide préparée avec le nitroacétate d'éthyle ; l'action de P_2O_5 ou de PCl_5 ne fournit que des produits se décomposant violemment. De même, les tentatives suivantes ont également échoué : action de KCN sur le bromonitrométhane, nitration du cyanacétate d'éthyle (qui ne se fait ni par nitration directe, ni par le nitrate d'éthyle). Les auteurs ont alors cherché à préparer le cyanoformaldéhyde dont l'oxime devait fournir le nitroacétonitrile par oxydation :

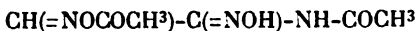


La prétendue solubilité de CO dans l'ac. cyanhydrique, indiquée par Böttinger, fut reconnue erronée ; enfin, il a été impossible de mettre l'aldéhyde en évidence dans l'action de l'oxyde de plomb ou de la chaux sur le dichloroacétonitrile. Finalement, on a essayé de prép. directement l'oximinooacétonitrile par l'action de l'hydroxylamine sur le dichloroacétonitrile ; cette réaction fournit des amidoximes, ainsi que dans le cas du monochloroacétonitrile.

Monochloréthénylamidoxime $CH^2Cl-C \begin{smallmatrix} \text{NH}^2 \\ \text{NOH} \end{smallmatrix}$. — S'obtient en agitant 7^{gr}5 de chloroacétonitrile avec une sol. de 6^{gr}9 de chlorhydr. d'hydroxylamine, 5^{gr}3 de carb. de sodium dans 25 gr. d'eau à 30°. Après 45 minutes, toute l'huile est dissoute. On agite à l'éther qui, par évaporation, fournit des aiguilles blanches f. à 91-92°. Son chlorhydrate cristallise et f. à 116-118° en se déc. Le dichloroacétonitrile donne, dans des conditions à peu près semblables, la dichloréthénylamidoxime, crist. en prismes incol. facilement sol. dans l'eau, l'alcool, difficil. dans la benzine et la ligroïne et f. à 103-104°. Les sol. aqueuses donnent avec le perchl. de fer une col. violette ; la soude et l'ammoniaque donnent une col. verte fugace qui fait place à un ppté blanc devenant jaune ; le sel d'Ag est blanc, le sel de Cu vert. Le chlorhydrate crist. et f. à 125° en se déc. ; le dérivé acétylé forme des crist. f. à 114-115°.

Quand on chauffe à 80° la dichloréthénylamidoxime avec un excès d'une sol. neutre d'hydroxylamine, on obtient l'oximinoéthénylamidoxime $C=(NOH)-C(=NOH)-NH^2$. C'est un corps diff. soluble dans l'acétone et le benzène, très sol. dans l'alcool ; il f. à 148-150° en se déc. Les cristaux conservés dans le vide sec deviennent opaques et perdent environ 1 H²O. L'oximinoéthénylami-

doxime se dissout dans l'anhydride acétique en donnant un *diacétylé* f. entre 142-150°, dont la constitution est :



Trichloréthénylamidoxime. — S'obtient à partir du trichloroacétonitrile, crist. en feuillets incol. f. à 128-129°; son *chlorhydrate* forme des prismes microscopiques se déc. à 141°.

Chloroximino-éthénylamidoxime. — Se forme en traitant à 65° le trichloroacétonitrile par l'hydroxylamine; la sol. se colore, dégage des gaz et laisse déposer un corps solide qui ne tarde pas à se redissoudre. La liqueur brune est agitée à l'éther et fournit le dérivé monochloré se déc. à 109°.

Monoiodoéthénylamidoxime. — S'obtient à partir de l'iodoacétonitrile, crist. f. à 123-124° en devenant noirs; son *dérivé acétylé* f. à 103-105°.

A. WAHL.

Action du mercure-éthyle sur le fulminate de mercure;
P. GRIGOROVITCH (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1113-1119; 1905, fasc. 8). — Dans le but de contribuer à la détermination de la formule du fulminate de Hg, l'auteur a essayé de le combiner à $\text{Hg}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$, espérant que le produit, décomposé par HCl, donnerait de l'éthylglyoxime, dans le cas où la formule de Steiner serait exacte, ou de la propænoxime si c'est la formule de Scholl qui est la vraie. Il n'a obtenu ni l'un ni l'autre de ces deux corps.

Sur 10 gr. de $\text{Hg}(\text{CAzO})^2$ (1 mol.) sec on a versé 16 gr. de $\text{Hg}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ (2 mol.); au bout de plusieurs jours, il n'y avait aucune réaction apparente; on y a fait passer un courant prolongé de HCl sec; il s'est formé des cristaux qu'on a enlevés par le benzène, et qui, après recristallisation dans ce liquide, fondent à 189°5-190°; c'est le mercure-chloréthyle $\text{HgCl}.\text{C}^2\text{H}^5$ obtenu pour la première fois par Buckton. Le résidu traité par l'acétone a fourni une solution qui par évaporation a déposé de longs cristaux aciculaires rassemblés en étoiles; ce corps contient C, N, Cl et Hg. Chauffés dans un tube étroit, les cristaux commencent à devenir mouillés vers 50°; à 82° apparaissent des gouttelettes transparentes; à 100° la plus grande partie est transformée en un liquide incolore et transparent, il reste une partie solide; ensuite il y a distillation d'acétone et la portion solide augmente; quand tout l'acétone a distillé, il reste une matière cristalline blanche, fusible avec décomposition au-dessus de 300°, laissant sur les parois du tube un enduit de HgCl^2 et NH^4Cl .

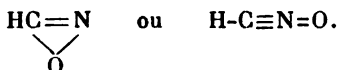
Une autre portion de la substance ayant été dissoute dans l'eau acidulée par HCl, on a ppté Hg par H²S; la liqueur filtrée contient NH⁴Cl et NH²OH.HCl.

Cette substance est un composé complexe contenant HgCl², NH⁴Cl, NH²OH.HCl et de l'acétone; car si l'on mélange ces sels bien secs avec de l'acétone, on voit se former sur les parois du vase des aiguilles qui se rassemblent en étoiles. Ce complexe perd facilement de l'acétone; il a la composition :



La formation de ce composé dans la réaction étudiée s'explique facilement : le mélange de Hg(C²H⁵)² et de fulminate traité par HCl donne, outre HgClC²H⁵, les produits de décomposition du fulminate, c. à d. HgCl² et NH²OH.HCl; NH⁴Cl provient de la transformation partielle de NH²OH.HCl.

L'auteur pense que ce sont les formules proposées par Ley et Kissel qui répondent le mieux aux propriétés des fulminates, en y considérant C comme tétratomique :



A. CORVISY.

Recherches quantitatives sur l'action du brome sur le toluène; H. van der LAAN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 1-55; 1907).

— L'action du brome sur le toluène en excès (pour éviter la formation des disubstitués) peut fournir du bromure de benzyle, de l'o.- et du p.-bromotoluène en prop. variables. Pour déterminer les quantités relatives de ces diff. comp., l'auteur emploie la méthode suivante : après l'action du brome, une portion du produit est versée dans KI et un titrage par S²O³Na² renseigne sur la quant. de Br restée libre; sur une autre portion C⁶H⁵-CH²Br est dosé par NO³Ag en sol. alcool. qui le transf. complt.; enfin la portion sur laquelle a été dosé Br libre est privée de toluène, puis traitée par la diméthylaniline qui transf. C⁶H⁵-CH²Br en une comb. crist.; on peut en séparer un mél. d'o.- et de p.-bromotoluène dont on compare le point de solidif. à celui de mélanges en prop. connues. Les résultats quantitatifs de la bromuration de C⁶H⁵-CH³ sont très variables, surtout en ce qui concerne C⁶H⁵-CH²Br, avec les conditions de l'exp. A l'obscurité, la teneur en C⁶H⁵-CH²Br croît régulièrement avec T, le rapport entre les prop. d'o.- et de p.-bromotoluène varie peu. L'auteur a étudié l'influence de qq. catalyseurs. SbBr³ favorise la formation des produits bromés du noyau et son

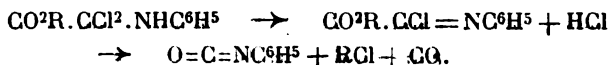
influence augmente avec la concentration, mais sans proportionnalité; AlBr^3 et FeBr^3 exercent une action beaucoup plus énergique, ils sont sans action aux doses de 0,002 mol. pour AlBr^3 et 0,0005 pour FeBr^3 , mais empêchent aux doses de 0,004 et 0,002 la formation de $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^3\text{Br}$ à $T=50^\circ$; AlBr^3 favorise la formation du dérivé o.- et FeBr^3 , celle du dérivé p.-. Le couple Al-Hg ainsi que P rouge favorisent l'entrée de Br dans la chaîne latérale. Suivant l'auteur, la lumière ne favoriserait que la production de $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^3\text{Br}$.

M. SOMMELET.

L'influence de la substitution dans le noyau sur la facilité d'oxydation de la chaîne latérale (3^e partie). Oxydation des dérivés nitrés et chloronitrés du toluène; Julius Berend COHEN et Henry James HODSMAN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 970-977; 6.1907). — Employant une méthode précédemment décrite (Cohen et Miller, *Chem. Soc.*, 1904, t. 85, p. 174 et 1622; *Bulletin* (3), t. 32, p. 1012, et t. 34, p. 865), les auteurs ont étudié la facilité d'oxydation des nitro- et chloronitrotoluènes. A l'exception du chloro-4-nitro-2-toluène qui occupe une position exceptionnelle dans la série, l'oxydation des dix chloronitrotoluènes isomériques conduit au résultat suivant : Les composés présentant le groupe nitré en position ortho sont les moins oxydables, les composés nitrés en para étant oxydés au maximum et les composés nitrés en méta étant intermédiaires. Le même résultat est obtenu avec les trois nitrotoluènes isomériques. Le rang occupé par le *p*-chloro-*o*-nitrotoluène dépend du temps pendant lequel on laisse en contact la substance avec l'agent oxydant, la quantité d'acide formée étant inverse du temps d'oxydation. Ces faits s'expliquent, parce que, dans tous les composés orthonitrés, l'acide d'abord formé subit une oxydation ultérieure, ce qui est spécialement le cas pour le *p*-chloro-*o*-nitrotoluène.

A. HÉBERT.

Composés semiorthooxaliques mixtes; G. Druce LANDER (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 967-970; 6.1907). — Les chlorures d'amides des oxanilates de méthyle et d'éthyle sont stables au-dessous de 100° . Par décomposition sous l'influence de la chaleur, ils passent, avec perte d'acide chlorhydrique, à l'état de chlorures d'imides qui se transforment ensuite en chlorure alcoylé, oxyde de carbone et isocyanate de phényle, d'après l'équation :



Avec les alcoolates de sodium, les chlorures d'amides donnent l'oxalate semiorthoanilido-triéthylrique



fondant à 69°-70°,5, bouillant à 172-174° sous 12 mm., et l'oxalate semiorthoanilido-triméthylrique, de constitution similaire, fusible à 80-82° et bouillant à 182° sous 20 mm. Quand on les chauffe à la pression atmosphérique, ces composés donnent l'éthylisodiphényloxalurate d'éthyle $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{N} = \text{C}(\text{OC}^2\text{H}^5) \cdot \text{NC}^6\text{H}^5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, fondant à 101-104°, et l'isoéther méthylrique correspondant, fusible à 131-133°. Par hydrolyse à l'acide chlorhydrique, ces deux isoéthers se transforment en acide diphénylparabanique $\text{CO}(\text{NC}^6\text{H}^5 \cdot \text{CO})^2$.

A. HÉBERT.

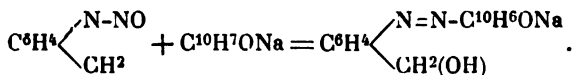
Nouvelle synthèse des benzylène-imines ; E. I. ORLOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1272-1277 ; 1905, fasc. 9). — L'auteur prépare d'abord une sol. de 1 mol. d'ac. tartrique et 2 mol. de CH^3O , en chauffant en vase clos l'acide pulvérisé et la formoline. Après refroidissement, on ajoute 2 mol. d'aniline (toluidine, o-anisidine, etc.) ; il faut refroidir le mélange, car la réaction dégage de la chaleur ; il se sépare une masse jaune, qu'on dissout dans l'ac. acétique, en chauffant. Par évaporation de la sol. acétique, on obtient une matière gélatineuse, rouge par transparence et verte par réflexion ; on la dissout dans l'eau et on ppté par NH^3 ou un alcali. Ce ppté, convenablement lavé et bouilli avec de l'eau pour enlever les traces d'alcali et les bases volatiles, forme une masse amorphe, jaune, contenant 11,77 0/0 de N (après dessiccation à 100°) ce qui corresp. à la composition $\left(\text{C}^6\text{H}^5 \begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)^4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

Le rend. est presque théorique.

Cette base pulvérisée est sol. dans l'ac. acétique conc. ou ét. en une liqueur d'abord orangée, puis rouge ; elle est insol. dans l'alcool, l'éther, peu sol. dans le chloroforme ; les sol. acétiques contenant un excès d'acide peuvent être étendues de beaucoup d'eau ; l'addition d'acides minéraux (HCl , SO^4H^2) produit des dépôts jaunes qui se dissolvent lorsqu'on chauffe et réapparaissent par le refroidissement. La sol. acétique est nitrosée par NO^2Na ; le dérivé isonitrosé s'unit au β -naphтол alcalin, au β -naphтол disulfonate de Na (2.8:6). Un tissu de coton imprégné de la sol. acétique du dérivé isonitrosé se teint par le β -naphтол alcalin en un ponceau très semblable au ponceau β -nitrobenzène-azonaphтолrique ; il

prend avec le β -naphtholdisulfonate de Na alcalin une teinte géranium ; avec le naphthionate de Na, il prend une teinte rose ; avec la la résorcine alcaline, il se teint en jaune rouge et avec le galaccol en jaune pâle.

Pour les usages techniques, il n'est pas nécessaire d'isoler la base libre du produit gélatineux primitif ; comme le rendt est théorique, on calcule la quant. de NO^2Na à employer d'après la quant. d'aniline qui a servi à la préparation. Pour avoir un dérivé isonitrosé transparent et stable, il faut toujours un excès d'ac. acétique. Après un temps assez long, ce dérivé se transforme en dérivé nitrosé, dépôt orangé amorphe. La formation du pigment azoïque avec le β -naphthol alcalin, par ex., peut se représenter par l'éq. :

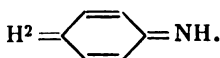


La synthèse des bases benzylène-imidiques pourrait se faire en opérant dans un ordre différent : mélangeant d'abord l'aniline et la formaline, on a $\text{C}^6\text{H}^5\text{N} : \text{CH}^2$, qui par éb. avec la sol. d'ac. tartrique et l'ac. acétique se transforme peu à peu en $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CH}^2 \end{array}$.

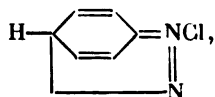
En employant, au lieu d'aniline, l'*o*-toluidine, l'*o*-anisidine, la *p*-toluidine, on obtient des bases analogues à la précédente douées de propriétés semblables.

A. CORVISY.

La constitution des diazoïques ; John Cannell CAIN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1049-1057 ; 6.1907). — Aucune des formules proposées jusqu'ici pour les sels diazoïques ne peut expliquer la grande facilité avec laquelle certains de ces composés perdent l'azote du groupe diazo. L'azote attaché à l'anneau benzénique, comme dans le cas de l'aniline, n'est rapidement éliminé que par oxydation ; et Ostrogowich et Silbermann (*Bull. Soc. Sci. Bucharest*, 1906, t. 15, p. 281) ont récemment montré que, dans ce processus, l'aniline doit présenter la forme tantomérique (I) :



(I).



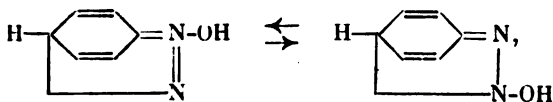
(II).

Le processus de diazotation ressemblant fortement à cette réaction, l'auteur propose pour le chlorure de diazobenzène la formule quinoïdique (II) qui présente beaucoup d'analogie avec la formule

de la quinonechlorimide ; celle-ci perd aussi de l'azote par ébullition avec l'eau.

La nouvelle formule explique pourquoi, dans les composés où l'atome en position para par rapport au groupe aminé est déjà saturé, aucun sel diazoïque ne peut être formé. Ainsi, par exemple, l' α -tétrahydronaphtylamine et l'amino-4-quinoléine ne donnent aucun sel diazoïque. Pour une raison similaire, aucun chlorure aliphatique diazoté n'est connu.

La formule correspondante pour le diazohydrate peut, au contraire, être représentée par deux formes tautomériques :



dont la dernière représente la constitution des composés normaux ou syn-diazoïques et est en relation étroite avec la formule des composés iso ou anti.

Comme ces formules expliquent parfaitement les réactions des composés diazoïques, la théorie stéréochimique n'est pas indispensable.

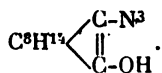
L'auteur recommande au point de vue de la nomenclature :

- 1° Que le terme diazonium soit réservé aux sels diazotés ;
- 2° Que les diazotates normaux ou syn- métalliques soient désignés sous le nom de diazoxydes normaux ou de diazoxydes ;
- 3° Que les composés iso ou anti soient désignés sous le nom d'isodiazoxydes.

A. HÉBERT.

Étude sur la neutralisation des solutions de diazoïques ; F. ERBAN et A. MEBUS (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1011-1014 ; 1907). — Lorsqu'on ajoute un alcali à la solution acide d'un diazoïque jusqu'à virage de l'hélianthine ou jusqu'à ce que la solution se trouble, on observe que la proportion d'alcali ajoutée est variable avec la base correspondant au diazoïque. Les auteurs ont préparé quelques solutions diazoïques avec 1 mol. de base, 1^{mol},07 d'azotite de soude et 4 équivalents (2 mol.) d'acide sulfurique ; les quantités de soude ajoutées ont été : aniline, 1^{mol},13 ; p.-chloraniline, 1,4-1^{mol},5 ; p.-amidophénol, 1^{mol},63 ; o.-nitraniline, 1,35-1^{mol},63 ; m. et p.-nitraniline, 1,4-1^{mol},5 ; nitrophénétidine, 1^{mol},7 ; p.-toluidine, 1^{mol},39 ; o.-nitro-p.-toluidine, 1,44-1^{mol},6 ; p.-nitro-o.-toluidine, 1^{mol},3 ; xylidine commerciale, 0^{mol},63 ; α -naphtylamine, 1^{mol},99 ; aminoazobenzène, 2^{mol},08 ; aminoazotoluène, 2^{mol},2. Pour ces deux derniers, la réaction n'est pas très nette. . . P. CARRÉ.

Azoimides aromatiques (1^{re} partie). — **Para-oxyphénylazo-imide** ; Martin Onslow FORSTER et Hans Eduard FIERZ (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 855-867; 5.1907). — Les propriétés de la camphorylazoimide (*Chem. Soc.*, 1905, t. 87, p. 826; *Bulletin* (3), t. 36, p. 299) ont conduit les auteurs à rechercher celles des dérivés hydroxylés aromatiques contenant un noyau en N³ pour voir si la façon dont se comporte la première substance ne serait pas mieux expliquée par la formule :



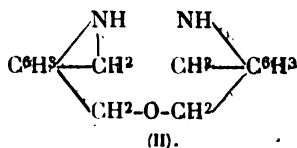
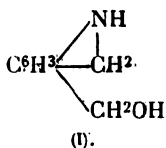
La *para-oxyphénylazoimide* HO.C⁶H⁴.N³, préparée par l'action de l'hydroxylamine sur le paraaminophénol diazoté, est une huile incolore, qu'on n'a pu solidifier et qui, chauffée dans le vide, fait explosion à 150°. Le *dérivé benzoylé* fond à 80° et le *dérivé potassique* a été obtenu sous deux formes : bleu et incolore. Le *dérivé métanitrobenzoylé* est jaune et fond à 118°.

L'acide nitreux transforme la *para-oxyphénylazoimide* en *nitro-3-oxy-4-phénylazoimide* C⁶H⁴O³N⁴, composé volatil de couleur orangée, fusible à 91° ; le *dérivé benzoylé* est incolore et fond à 103°.

A. HÉBERT.

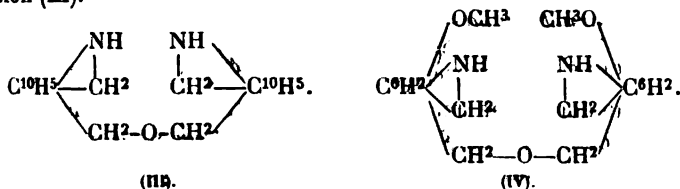
Introduction dans certaines amines primaires aromatiques des groupes CH²OH et CH² ; préparation des composés ayant le caractère des imides ; E. I. ORLOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1255-1269; 1905, fasc. 9). — Dans un travail antérieur (voir *Bull.*, t. 36, p. 58), l'auteur a traité de l'introduction des groupes CH²OH et CH² dans l'aniline, les naphtylamines et l'ac. sulfanilique, mais sans donner les analyses rigoureuses des produits de condensation obtenus ; il comble cette lacune et, en outre, il applique la réaction qu'il a découverte à d'autres amines primaires de la série du benzène.

L. La base libre obtenue avec la formanilide a la formule (I) ; la poudre jaune, desséchée à 140°, a la constitution (II).



Le ppté jaune formé par HgCl² a la composition C¹⁶H¹⁵N³O.HgCl².

La base libre obtenue avec la formo-naphthalide (β) a la composition (III).

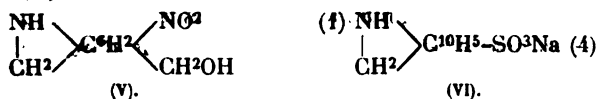


II. *Introduction de $-\text{CH}_3$ et de $-\text{CH}_2\text{OH}$ dans la para-anisidine.* — Chauffant la para-anisidine avec l'ac. formique, on a préparé la formo-*p*-anisidine; cette dernière (1 mol.) a été traitée par NaOH (1 mol.) et la formaline (4 mol. CH_2O); après avoir chauffé le mélange au B.-M. et aussi ajouté de l'éther, on a obtenu deux autres liquides. La couche inférieure est une huile épaisse, entièrement soluble dans HCl; l'addition d'eau à la sol. ppte une poudre brune; la base pure se sépare par CO_3Na^2 de sa sol. dans HCl. C'est un liquide brun, visqueux, qui dans l'exsiccateur devient plus foncé et prend l'aspect. d'une résine brune. Sa composition est représenté par le schéma (IV).

En raison de sa solubilité dans HCl, cette base pourrait trouver son emploi dans l'industrie pour former les pigments sur les tissus directement.

III. *Introduction de $-\text{CH}_3$ et de $-\text{CH}_2\text{OH}$ dans la paranitraniline.* — Un mélange de *p*-nitraniline et d'éther formoglycérique a été chauffé à 200-210°; par refroidissement, il s'est déposé des cristaux $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 (1) \\ \text{NH}_2\text{COH} (4) \end{smallmatrix}$.

Traitée par une sol. de NaOH, la matière s'échauffe un peu, et l'on obtient une masse grumeleuse brune; celle-ci, après refroidissement est additionnée de formaline, il se produit un faible échauffement, il se forme un dépôt brun, et de petits cristaux nagent dans le liquide. Ce dépôt peut se purifier par dissol. dans l'éther; la masse jaune sale qui reste après évaporation de l'éther se dissout par la chaleur dans HCl conc., d'où on peut la ppter par H_2O , CO_3Na^2 ou NaOH (un excès de CO_3Na^2 ou de NaOH redissout le ppté) sous forme d'une poudre jaune, qui se résinifie et s'attache aux parois du vase. La poudre jaune obtenue par évaporation de la sol. dans NaOH, lavée et desséchée à 100° a la composition (V).

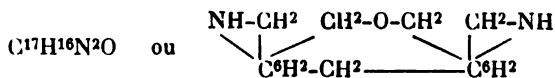


Elle pourrait, comme la base précédente, être employée pour produire les pigments sur les tissus.

IV. *Introduction de — CH³ dans le naphthionate de Na.* — Le naphthionate $C^{10}H^8 \begin{smallmatrix} NH^2(1) \\ SO^3Na(4) \end{smallmatrix}$ chauffé à 160° avec l'éther formo-glycérique donne une masse solide jaunâtre, qu'on a chauffée au B.-M. avec une sol. de NaOH jusqu'à ramollissement, puis on y a ajouté de la formaline et l'on a continué à chauffer; on a obtenu un liquide brun, avec fluorescence bleu violet. Par le repos, il se dépose une poudre jaune pâle qui, lavée et desséchée à 130-140°, a la composition (VI).

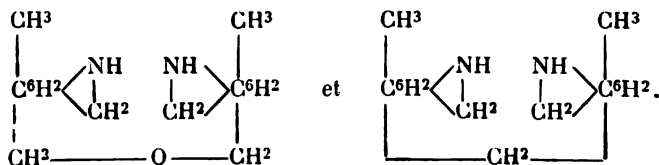
Ce corps est peu sol. dans l'eau froide, mais sol. dans l'eau chaude. Sa combinaison avec HCl est nitrée par NaNO³ et donne avec le β-naphtol alcalin un pigment orange, sol. dans les alcalis.

V. *Introduction de — CH³ et de — CH³OH dans le diaminodiphénylméthane.* — Traitant le $C^6H^4NH^2.CH^3.C^6H^4NH^2$ par l'éther formique, puis NaOH et l'alcool, et enfin par la formaline, on obtient finalement une matière de teinte rosée, fondant au-dessous de 100° en un liquide brun, et dont la composition est



Ce corps est peu sol. dans les acides minéraux.

VI. *Introduction de — CH³ et de — CH³OH dans la paratoluidine.* — En opérant comme pour les composés précédents, on obtient une huile jaune brun, visqueuse, se résinifiant à l'air, se solidifiant à la tempér. ord. en une masse de couleur ambrée. C'est un mélange de



Les sol. dans HCl de ce produit sont facilement nitrosées par NO³Na, les composés isonitrosés s'unissent au β-naphtol alcalin et peuvent trouver des applications industrielles. Avec le temps, le comp. isonitrosé se transforme en comp. nitrosé, poudre rougeâtre, amorphe, sol. dans l'ac. acétique cristallisable.

VII. L'auteur a encore obtenu des produits d'union de la formaline avec la formanilide et la formotoluidide dans d'autres conditions.

Chauffant au B.-M. un mélange de 33 gr. de formanilide sodée, 81 gr. de formaline à 37.0/0 et 100 cc. d'alcool, il a obtenu une huile jaune dont la composition est $\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \cdot 3\text{CH}_2\text{O}$. Le rend. est théorique.

Ce corps perd CH_2O par la chaleur. Il est sol. dans l'alcool; il est assez sol. dans HCl ét., surtout si l'on chauffe; il est sol. dans HCl conc.; si on ajoute de l'eau à cette sol., il se dépose le corps $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{C}^6\text{H}^3\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ (*Bull.*, t. 36, p. 58).

L'huile en question, sol. dans l'alcool, l'ac. acétique, HCl étendu, peut être employée pour produire des pigments directement sur les tissus, car les sol. sont nitrosées par addition de NO^2Na , et les dérivés isonitrosés s'unissent en présence des alcalis à certains composés comme le β -naphтол en formant des pigments.

En prenant des proport. moindres de formaline, on a obtenu, presque en quant. théor., $\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, liquide huileux, sol. dans HCl conc., qui après avoir été nitrosé par NO^2H , forme aussi un pigment avec le β -naphтол alcalin. De la sol. dans HCl, les bases séparent $\left[\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right] \cdot \text{H}_2\text{O}$, solide jaune, F. au dessous de 80° , dont la sol. dans les acides peut aussi être employée à la production de pigments.

Avec la formo-orthotoluidide, on a de façon analogue obtenu $\left[\text{CH}_3 \cdot \text{C}^6\text{H}^3\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right] \cdot \text{H}_2\text{O}$, solide brun fondant au-dessous de 80° et perdant H_2O à 120° . Avec la formo-paratoluidide, on a $\text{CH}_3 \cdot \text{C}^6\text{H}^3\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ crist.

Etudiant les propriétés des produits de l'action de NO^2H sur les bases imidées, l'auteur arrive à cette conclusion que les produits formés sont des composés *n*-nitrosés, comme par ex.

$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{C}^6\text{H}^3\begin{smallmatrix} \text{NNO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, ayant la propriété de former des pigments azoïques avec les phénols et naphhtols alcalins, mais se transformant

bientôt en composés *c*-nitrosés, par ex. $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{NO})\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, peu sol. dans les acides minéraux étendus, sol. dans l'ac. acétique

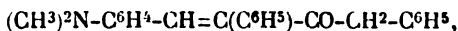
cristallisable, ne s'unissant pas aux phénols et naphthols alcalins.

Ces dérivés nitrosés, de couleur orange, sont réduits par H naissant ($\text{Sn} + 2\text{HCl}$) en amines-imides jaune clair.

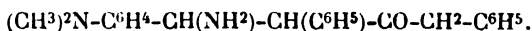
Dans les produits de condensation dont il est question, le groupe $-\text{CH}^2-$ s'attache au C du noyau voisin de celui qui porte $-\text{NH}-$, mais le groupe $-\text{CH}^2\text{OH}$ ne peut se fixer au noyau benzénique que si le H du second C voisin de NH n'est pas remplacé par un radical quelconque.

A. CORVIST.

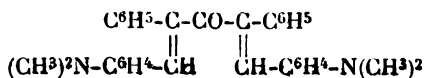
Condensation de la paradiméthylaminobenzaldéhyde avec la dibenzylcétone et la phénylacétone; Ernest MAYERHOFER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 589-604; 10.7.1904).—Les quantités moléculaires d'aldéhyde et de cétone sont dissoutes dans 2 fois leur poids de benzène, et on y fait passer HCl sec. La sol. brune devient verte puis jaune et il se dépose sur les parois du vase un corps blanc crist. qui n'est autre que le chlorhydrate de l'aldéhyde diméthylaminée. Ces crist. disparaissent ensuite lentement et font place à un ppté huileux; finalement le liquide se sépare en deux couches. Il est bon d'interrompre à ce moment l'arrivée de HCl et de refroidir; le produit est évaporé à sec dans le vide en présence de chaux et de para fine; il cristallise à la longue. Le produit solide est formé d'un mélange que l'on sépare par crist. dans l'alcool et l'éther. Dans le cas de la dibenzylcétone on obtient surtout la *diphényl-1.3-p-diméthyl-amino-4-phénylbuténone-2*



crist. en aiguilles prismatiques jaunes f. à 118-119°; elle fixe Br mais son dérivé bromé ne cristallise pas. Son *oxime* forme des aiguilles feutrées f. à 184-185°. Si on fait réagir le chlorhydrate d'hydroxylamine sur la cétone en présence d'acétate de sodium, on obtient un prod. d'addition, la *p-diméthylaminohydroxylaminobenzylidibenzylcétone* f. à 156° en se déc.; sa constitution est :



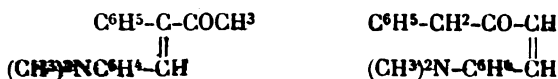
Le corps qui accompagne le prod. de condens. décrit plus haut, dans la condensat. de l'aldéhyde avec la dibenzylcétone est la *bis-diméthylaminophényl-1.5-diphényl-2.4-penténone-3* qui résulte de la condens. de 2 mol. de diméthylaminobenzaldéhyde avec 1 mol. de dibenzylcétone :



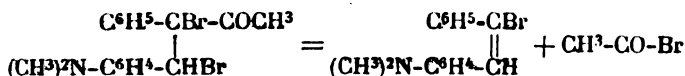
Il crist. dans l'alcool amylique et f. à 211° et a une couleur jaune

moins intense que le dérivé non symétrique. Il ne donne pas d'oxime, probablement à cause de l'influence stérique des groupes voisins.

La phénylacétone fournit comme produit principal de sa condensation avec l'aldéhyde la *phényl-1-p-diméthylaminophényl-4-butenone-2* ou *phényl-3-p-diméthylaminophénylbuténone-2*, f. à 70-71°. Sa constitution peut répondre à deux formules :



Par analogie avec le cas précédent, la formule I devrait être préférée, on n'a pas pu démontrer ce fait avec certitude. Cependant, en traitant ce corps par Br en sol. chloroformique il fixe Br²; en évaporant le chloroforme et chauffant l'huile résiduelle dans une cornue dans un courant d'hydrogène, il se dégage un corps à odeur piquante qui est vraisemblablement du bromure d'acétyle. Le résidu de la cornue se solidifie et on obtient par recrist. dans l'alcool un corps crist. en octaèdres jaunes f. à 98-99° contenant du brome; c'est probablement du *p-diméthylaminobromostilbène* :



La *di-p-diméthylaminophényl-1.5-phényl-4-penténone-3*, accompagne le produit de condens. précédent. C'est un corps jaune f. à 225°,5.

Tous ces 4 prod. de condens. sont jaunes et ce sont ceux qui résultent de la réaction de quantités équimolécul. dont la coloration est la plus intense.

Dissous dans l'ac. acétique étendu ils teignent la laine directement et la laine mordancée à l'alumine en jaune. A. WAHL.

Transformation spontanée de la benzophénone-oxime; M. KONOVALOF et K. MILLER (*Journ. Soc. phys. chim. R.*; t. 37, p. 1125-1127; 1905, fasc. 8).— De la benzophénonoxime, f. 139-140°, abandonnée pendant trois ans et demi dans un flacon bouché non hermétiquement et placé dans un endroit peu éclairé, a été trouvée transformée en un liquide jaune clair d'odeur aromatique agréable; le poids avait augmenté. Les auteurs ont mis en évidence la présence dans ce liquide des corps suivants : 1° eau; 2° oxydes du N en petite quant.; 3° benzophénone; 4° toluène et 5° nitro-

luène; peut-être y a-t-il aussi du benzène et de ses dérivés nitrés. Les auteurs ont préparé de nouveau de la benzophénonoxime et l'ont laissée pendant quinze jours dans un flacon bouché à la façon ordinaire et exposé à la lumière, elle était totalement transformée en liquide. — L'étude de ces transformations des oximes est continuée.

A. CORVISY.

Sur le nitrile α -anilidoisobutyrique et quelques-uns de ses dérivés; A. MULDER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 180-188; 1907).

— Le nitrile anilido-isobutyrique, préparé par Tiemann en condensant $C^6H^5-NH^2$ avec la cyanhydrine de l'acétone avait été regardé par lui comme α -phénylaminé (*D. ch. G.*, t. 15, p. 2039); après lui, Bischoff et N. Mintz (*D. ch. G.*, t. 25, p. 2326; et t. 30, p. 2314) se basant sur les résultats obtenus par la condensation de l'éther bromo-isobutyrique avec l'aniline, l'avaient considéré comme β -phénylaminé; l'auteur ayant obtenu de l'isopropylaniline en réduisant le nitrile par $Na + C^2H^6O$, le nitrile est bien α -phénylaminé et si l'acide corr. est un dérivé β -, la transposition ne peut se produire qu'au cours de la saponif. du nitrile.

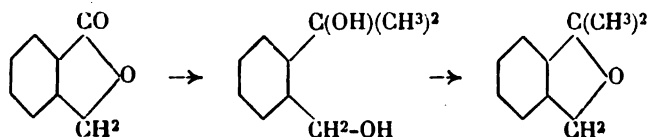
Nitrile α -anilido-isobutyrique. — On ajoute de l'aniline à un mélange d'acétone et d'acide cyanhydrique; f. à 90° ; nitré par NO^3H ($d=1.4$) il fournit le *nitrile α -2-4-dinitranilido-isobutyrique* en paillettes jaunes f. à 157° , donnant par SO^4H^2 conc. la 2-4-dinitraniline avec une petite quant. d'amide α -2-4-dinitrée. *Amide phénylnitrosaminoisobutyrique*; l'amide anilido-isobutyrique dissoute dans HCl et traitée par NO^2Na donne ce phénylnitrosaminé en aig. incol. f. à $141-142^\circ$, peu sol. en H^2O froide, plus dans H^2O chaude, très sol. dans l'alcool. *Amide 2-4. dinitranilido-isobutyrique* en nitrant l'amide anilidoisobutyrique par le mélange acéto-nitrique; cristaux jaunes f. à $155-156^\circ$. Le nitrile dinitré fournit, à la saponif. par HCl conc. l'*acide 2-4-dinitranilido-isobutyrique* en crist. jaune clair f. à $190-191^\circ$; assez sol. en acétone et $C^2H^6O^2$, l'éther, peu en $CHCl^3$ et C^2H^6 , insol. dans l'essence de pétrole et dans l'eau.

M. SOMMELET.

Action des combinaisons organiques du magnésium sur la phtalide; A. LUDWIG (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3060-3065; 6.7.1907).

— L'auteur a été conduit à examiner l'action des composés organiques du magnésium sur la phtalide pour voir comment le groupe cétonique réagissait; la réaction, qui se fait en présence d'un

excès des combinaisons métallo-organiques conduit avec Br-Mg-CH_3 à la formation des composés suivants :



Le groupe carbonyle réagit d'abord à la manière ordinaire, puis l'excès de la combinaison organométallique provoque une rupture du noyau et il se forme un dialcool en même temps primaire et tertiaire ; ces substances cristallisent bien et perdent, lorsqu'on les dissout dans l'acide sulfurique concentré, 1 mol. d'eau, en se transformant en dérivés du benzodihydrofurfurane.

L'auteur désigne sous le nom de *phtalane* la substance dont dérivent les dits composés et qui serait $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{O}$.

Le *diméthyl-o-méthylolphénylcarbinol* qui se forme en premier lieu dans la réaction, cristallise dans l'éther en petits prismes rhombiques F. 63-64°.

Le second produit, le *diméthylphtalane*, est une huile qui distille vers 200° et qui est douée d'une odeur aromatique rappelant celle des terpènes.

En opérant avec $\text{BrMg.C}_2\text{H}_5$ l'auteur a préparé le *diéthyl-o-méthylolphénylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C(C}_2\text{H}_5)_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{smallmatrix}$ qui est en feuillets, F. 81-82° et se dissout dans l'acide sulfurique en rouge intense pour fournir le *diéthylphtalane*.

Le *diisopropyl-o-méthylolphénylcarbinol* préparé d'une manière analogue est une huile qui devient solide après avoir été distillée avec de la vapeur d'eau ; il cristallise dans l'alcool et fond à 107-108° ; il se dissout dans l'acide sulfurique en un joli jaune.

Le dérivé *dibenzylrique* correspondant cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, F. 133-134°,5. Il n'est pas soluble dans l'acide sulfurique concentré ; si on chauffe et qu'on étende ensuite avec de l'eau on obtient le *dibenzylphtalane* qui cristallise dans l'alcool et dans l'eau et fond à 88-89°.

Le *dibenzyl-o-méthylolphénylcarbinol* traité par le chlorure d'acétyle donne un dérivé *acétylé* qui, cristallisé dans l'alcool, fond à 103-104°.

F. REVERDIN.

Sur la question de la phénol-phtaléine ; H. MEYER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2430-2433 ; 8.6.1907). — La détermination de

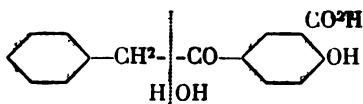
constitution des sels de phénol-phtaléine et des dérivés de cette substance considérés comme quinoïdiques paraît à l'auteur, malgré les recherches faites jusqu'à présent, loin d'être résolue.

Les travaux récents de Green et King [*Bull.* t. 2 (1907), p. 281] et de R. Meyer et Marx [*D. ch. G.*, t. 40 (1907), p. 1437] ne lui semblent pas concluants. Il en fait voir quels sont les points faibles et fait part de quelques recherches faites par lui-même et en particulier de la préparation des éthers dialcoylés lactoniques de la tétrabromophénolphtaléine. Il soumet également à la critique un travail récent de R. Meyer et Gilkin [*D. ch. G.*, t. 40, (1907), p. 1454], sur le produit de réduction de la phénolphtaléine-oxime.

F. REVERDIN.

Étude sur l'acide désoxybenzoïne-oxy-4-carbonique-3; Fritz GLASSNER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 281-295; 8.4.1907). — Le chlorure de phénylacétyle se condense avec l'acide salicylique sous l'infl. du chlorure d'aluminium au sein du nitrobenzène. L'acide *désoxybenzoïne-oxy-4-carbonique-3*, ainsi obtenu, f. à 224°; il est sol. dans les alcalis et les carbonates; chauffé avec de l'eau à 180-200°, il perd CO² et donne la p.-oxydésoxybenzoïne. L'acide précédent forme des sels; le sel de Na crist. avec 1/2 mol. d'eau, le sel d'Ag est amorphe. Le *dérivé acétylé* de l'acide désoxybenzoïne-oxy-4-carbonique s'obtient en chauffant l'acide avec l'anhydride acétique à 140-150°; il crist. en aig. f. à 140°.

La constitution de l'ac. désoxybenzoïne-oxy-carbonique est démontrée par le fait de la décarboxylation qui fournit l'oxydésoxybenzoïne et, de plus, par le dédoublement au moyen de la potasse qui donne de l'acide oxyisophtalique :



La prés. du groupe cétonique est accusée par la formation d'une *oxime* f. à 170°. — L'oxy-4-désoxybenzoïne réagit avec le brome en milieu acétique pour donner un *dérivé dibromé* C¹⁴H¹⁰O²Br² f. à 138-142°.

A. WAHL.

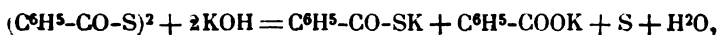
Sur les acides thiobenzoïques; E. FROMM et Ph. SCHMOLETT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2861 à 2870; 22.6.1907). — L'acide thiolbenzoïque, C⁶H⁵.CO.SH a été préparé par Engelhardt ainsi que le sulfure de benzoyle. En oxydant l'acide thiolbenzoïque, Engelhardt et Cloez ont préparé le *disulfure de benzoyle* C⁶H⁵.CO.S.S.CO.C⁶H⁵

que les auteurs ont obtenu le mieux en oxydant au moyen du ferricyanure de potassium.

Ce composé appartient à la classe des disulfures aux doubles liaisons voisines; R.C.S.S.C.R, qui se comportent d'après les



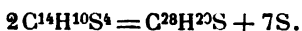
règles établies par Fromm (*Ann. Chem.*, t. 348, p. 146). Busch et Storn ont étudié l'action de l'ammoniaque et de l'aniline sur le disulfure qui réagit d'après les dites règles; les auteurs ont jugé utile d'étudier aussi l'action de la lessive de potasse et ils ont constaté que la réaction donne lieu à la formation d'acide thiolbenzoïque et d'acide benzoïque d'après l'équation :



ce qui est conforme aux règles de Fromm.

L'acide thiolbenzoïque, le sulfure et le disulfure de benzyle fournissent à la distillation sèche les mêmes produits, soit de l'hydrogène sulfuré, du soufre, de l'acide benzoïque et une nouvelle combinaison $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{S}^4$ (I) qui cristallise dans l'alcool et fond à 164°.

Les auteurs appellent ce nouveau composé : *tétrasulfure de tolane*; cette substance est stable envers l'ammoniaque et l'aniline, mais elle est attaquée par ébullition avec la lessive de potasse alcoolique, elle fournit dans ces conditions du soufre et un produit neutre, f. 184° qui a été reconnu pour être le *thionessal* ou *tétraphénylthiophène* décrit depuis longtemps. La décomposition a lieu d'après l'équation :



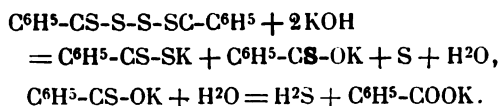
Le tétrasulfure de tolane se transforme par l'action de l'hydrogène naissant en hydrogène sulfuré et thionessal et par distillation avec le cuivre en poudre, en sulfure de cuivre et thionessal.

L'acide dithiobenzoïque $\text{C}^6\text{H}^5\text{.CS.SH}$ a été préparé par Engelhardt en faisant réagir le sulfure de potassium sur le trichlorure de benzyle; Houben et Klinger ont employé d'autres méthodes.

Tandis que l'acide thiolbenzoïque est transformé facilement et quantitativement en disulfure par l'action du ferricyanure de potassium, il n'en est pas de même de l'acide dithiobenzoïque. On obtient en revanche le *disulfure de thiobenzoyle* f. 92° en opérant exactement d'après les indications de Houben et Pohl, c'est-à-dire en traitant la solution aqueuse de dithiobenzoate de soude par une solution d'iode dans l'iodure de potassium.

Le disulfure de thiobenzoyle est scindé lorsqu'on le fait bouillir avec la lessive alcoolique de potasse, avec dégagement d'hydro-

gène sulfuré et formation d'acide dithiobenzoïque et d'acide benzoïque. Cette réaction se passe sans doute en deux phases exprimées par les équations suivantes :

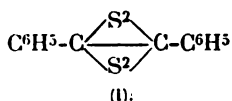


Lorsqu'on chauffe le disulfure de thiobenzoyle avec de l'aniline et de l'alcool, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se forme de la thiobenzanilide et du soufre d'après l'équation.



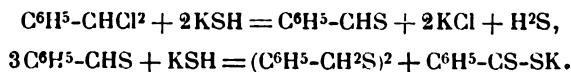
Le disulfure en question se comporte donc conformément à la règle admise pour les disulfures à doubles liaisons voisines.

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche le sel de plomb de l'acide dithiobenzoïque il se forme du sulfure de plomb et du *disulfure de tolane* (II) :



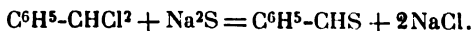
Ce disulfure cristallise dans l'alcool en jolies aiguilles, f. 174-175°; il se comporte comme le tétrasulfure, c'est-à-dire que par ébullition avec les alcalis, par l'action de l'hydrogène naissant et par distillation avec le cuivre en poudre, il se transforme en *thionessal* f. 184°.

Klinger a indiqué une méthode de préparation de l'acide dithiobenzoïque consistant à faire réagir le sulphydrate de potassium sur le chlorure de benzylidène; la réaction se passerait d'après cet auteur en vertu des équations :



Cette explication n'étant pas vraisemblable, les auteurs ont fait réagir le sulfure de sodium sur le chlorure de benzylidène et ils ont obtenu de la β -trithiobenzaldéhyde f. 225-226°.

La réaction se passe donc d'après l'équation :



En opérant exactement comme Klinger, ils ont observé qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré et qu'il y a formation de soufre et

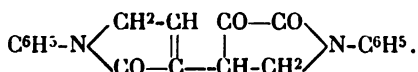
de disulfure de benzyle. Le rendement très bon de cette réaction prouve qu'elle se passe d'après l'équation :



Il est possible que le chlorure de benzylidène de Klinger ne fût pas tout à fait débarrassé de trichlorure de benzyle.

F. REVERDIN.

L'action de l'oxalate d'éthyle sur la thioacétanilide et ses homologues ; Siegfried RUHEMANN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 797-806; 5.1907). — Les homologues du dithioxanthoxalanile ont été obtenus par action de l'éthylate de sodium et de l'oxalate d'éthyle sur les dérivés thio-acétylés de la paratoluidine, de la métaxylidine et de la β -naphtylamine. Avec la potasse caustique, ils se comportent comme le dithioxanthoxalanile. L'action de la poudre de zinc et de l'acide acétique sur ces composés diffère de celle des agents réducteurs sur le xanthoxalanile et ses homologues, qui fixent six atomes d'hydrogène (Ruhemann, *Chem. Soc.*, 1906, t. 89, p. 1847) et donnent des substances incolores, tandis que le dithioxanthoxalanile est transformée dans le corps $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}_3\text{N}_2$, en tables gris brillant qui se décomposent à 240° environ. Dans ce cas, il ne se produit aucune addition d'hydrogène, mais la totalité du soufre est substituée par de l'hydrogène, tendant ainsi à donner à ce composé la constitution



Cette substance, par digestion avec les alcalis ou les carbonates alcalins, donne des sels bleus d'un composé rouge qui n'a pas encore été complètement examiné, mais qui est probablement isomérique avec le produit de réduction ci-dessus. Ce phénomène rappelle la transformation du produit jaune de la réaction entre l'acétylacetone et le chlorure de phénylpropiolyle en son isomère rouge qui fournit aussi des sels bleus (Ruhemann et Merriman, *Chem. Soc.*, 1905, t. 87, p. 1383; *Bulletin* (3), t. 36, p. 300).

Au cours de ses recherches, l'auteur a étudié les principaux corps suivants : *Dithioxanthoxalanile* $\text{C}^6\text{H}_5\text{-N} \begin{array}{c} \text{CS.CH}_3\text{CO-CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO-C}=\text{C-CS} \end{array} \text{N-C}^6\text{H}_5$

et son isomère $\text{C}^6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{c} \text{C(SH)=CH} \quad \text{CO-CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO-C}=\text{C-CS} \end{array} \text{NC}^6\text{H}_5$ se décomposant respectivement à 235° et à 195° , solubles dans l'acide acétique

glacial. — *Thioxanthoxalanile*, tables rouge orangé fusibles en se décomposant à 216-218°. — *Dithioxanthoxalo-paratolile*, aiguilles rouge foncé, fusibles à 248° en se décomposant. — *Thioxanthoxaloparatoluide*, tables orangé fusibles à 226-228° en se décomposant. — *Dithioxanthoxalo-métaxylide*, tables prismatiques rouges, fondant à 235° en se décomposant. — *Dithioxanthoxalo-β-naphtylanile*, petites aiguilles rouges, noircissant à 250° environ.

A. HÉBERT.

CHIMIE ANALYTIQUE

Séparation du cadmium et du zinc à l'état de sulfure en présence d'acide trichloracétique ; John Jacob FOX (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 964-967 ; 6.1907). — On peut séparer le cadmium du zinc à l'état de sulfure au moyen d'acide trichloracétique qui doit être employé en quantité correspondant au moins à 10 gr. pour 100 cc. de solution, une concentration plus grande n'empêchant pas la précipitation du cadmium à l'état de sulfure.

Il est bon de faire deux précipitations successives pour une séparation complète du cadmium et du zinc, excepté quand les proportions des deux métaux sont sensiblement égales ou quand le cadmium est en excès.

A. HÉBERT.

Sur le dosage de l'azote dans les mélanges gazeux ; A. P. LIDOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1299-1302 ; Proc. verb. des séances ; 1905, fasc. 9). — L'auteur a préconisé dans une note antérieure une méthode de dosage de N dans les mélanges gazeux, basée sur l'absorption de N par le mélange de CaO récemment calcinée et de Mg en poudre. Il apporte quelques modifications à son appareil ; en outre, il a reconnu qu'il est préférable d'employer Mg non mélangé de CaO. L'absorption de N par Mg seul est plus lente, mais cet inconvénient est bien compensé par ce que la dessiccation du tube est plus facile et qu'il n'y a plus à chauffer CaO à une très haute température dans un courant de H, opération qui demande assez de temps. En outre, on supprime l'erreur pouvant provenir de ce que CaO absorbe CO² de l'air, la présence de CO² pouvant donner lieu à la formation de carbure de Ca qui, chauffé dans N, donne la cyanamide de Ca. Un second

avantage que présente l'emploi de Mg pur, c'est de permettre de doser N non seulement par titrage, mais simplement par augmentation de poids, si toutefois le mélange gazeux ne contient que N, H et autres gaz non absorbés par Mg.

A. CORVISY.

Du chlorure d'acétyle et de l'acide chlorhydrique, en tant que réactifs différentiels des alcools monoatomiques aliphatiques de divers genres; L. HENRY (R. tr. ch. P.-B., t. 26, p. 68-105; 1907). — Sous l'influence de CH_3COCl , les alcools primaires et secondaires se transf. en acétates avec production de HCl libre, tandis que les tertiaires se transf. en chlorures tertiaires avec libération de $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$. Cette réaction est également possible lorsqu'on l'effectue sur un mélange d'alcools primaire et tertiaire et chacun d'eux réagit comme s'il était seul. HCl en sol. aq. fumante peut aussi servir de réactif différentiel des alcools: les alcools tertiaires s'y dissolvent, puis rapidement, il y a trouble et séparation du chlorure corresp. Les alcools primaires ou secondaires à poids mol. pas trop élevé, se dissolvent dans HCl conc. et y restent dissous ou s'en séparent ensuite, en entraînant simplement HCl. Leur transf. en chlorures ne s'effectue que par chauffage plus ou moins prolongé.

M. SOMMELET.

Du brome comme réactif des alcools aliphatiques, secondaires et tertiaires, isomères; L. HENRY (R. tr. ch. P.-B., t. 26, p. 116-126; 1907). — En soumettant à l'action de Br des alcools secondaires et des alcools tertiaires en C^4 , C^5 , C^6 , C^7 , C^8 , C^9 , l'auteur a constaté :

1° Que les alcools secondaires réagissent vivement, dès la T. ordinaire. Le Br disparaît rapidement, avec dégag. de chaleur, mais sans production de HBr, à l'origine; HBr n'apparaît que dans une 2^e phase;

2° Que les alcools tertiaires résistent d'abord, à froid, même au soleil, à l'action du brome qui s'y dissout en les colorant en brun. La réaction ne s'établit que sous l'action de la chaleur.

M. SOMMELET.

CHIMIE BIOLOGIQUE

Action de l'hypobromite sur la caséine; Z. SKRAUP et R. WITT (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 605-624; 10.7.1907). — La liqueur d'hypobromite, dite liqueur de Knop, a été préparée en dissolvant 600 gr. de Br en portions de 150 gr. dissoutes chacune dans une sol. de 90 gr. NaOH dans 500 cc. d'eau en refroidissant dans un mélange réfrigérant. On dissout 80 gr. de caséine dégraissée par portions de 20 gr. dans chaque fois 200 cc. de soude $\frac{n}{10}$ et 200 cc. d'eau. On porte lentement 1 p. de la liqueur de brome dans 1 p. de la liqueur de caséine; il se produit un dégagement gazeux d'azote qui cesse au bout de $\frac{1}{2}$ h.; l'excès d'hypobromite est détruit par SO_2 et la liq. filtrée est agitée 14 fois à l'éther. Le résidu que laisse cet éther par évaporation est brun, épais, pèse 32 gr. et possède une odeur d'acides gras. Il est distillé dans un courant de vap. d'eau jusqu'à ce que 2 cc. du distillat prennent une réaction alcaline avec 1 goutte d'eau de chaux.

Le distillat dont les premières portions ont une odeur d'amandes amères, est neutralisé par un lait de chaux; et l'huile qui se sépare distillée à la vap. d'eau; la liq. aqueuse filtrée est concentrée, le bromure de calcium qui se sépare est enlevé. Le résidu concentré à un vol. de 60 cc. est additionné à 3 reprises de 1 gr. de nitrate d'argent et les sels qui se pptent sont recueillis; par concentration il se sépare une nouvelle quantité de sel et finalement par addition d'un quatrième gr. de nitrate d'argent il se dépose un dernier sel d'argent. Les sels sont analysés: les trois premiers renferment surtout du *valérianate* d'argent, les autres du *propionaté* d'Ag.

Le résidu qui reste lors de la dist. avec la vapeur d'eau est une masse résineuse noire; elle se dissout dans l'éther et celui-ci par évap. donne un résidu de 8^{gr},6 qui constitue une huile brune. Elle renf. un corps huileux insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool que l'on élimine par ppton de la sol. alcool. par l'eau. La sol. aqueuse par évap. fournit un corps crist. f. à 187° qui est l'*acide succinique*; le corps huileux insol. dans l'eau est neutralisé par la chaux, les sels insol. sont séparés et on réussit alors par add. de nitrate d'argent à obtenir un sel cristallisé qui est le sel d'*argent de la leucine*, qui n'a pas encore été décrit.

Le liquide duquel on a extrait les ac. gras par 14 agitations à l'éther est évaporé jusqu'à cristallisation, on ajoute H^2SO^4 pour transf. toute la soude en sulfate; on ppte celui-ci par addition d'alcool et on obtient par évap. de celui-ci la subst. organique. On soumet ce prod. à l'hydrolyse par HCl conc., le produit concentré après 6 h. d'ébullition donne un sirop qui est dissous dans 100 gr. d'eau et ppté par l'acide phosphotungstique. Le ppté lavé ne contient pas d'arginine, mais renferme de l'histidine et un peu de lysine.

Une nouvelle préparation effectuée dans le but de déterminer la nature de l'ac. valérianique produit par l'action de l'hypobromite a montré que cet acide est l'*acide valérianique normal*. Le produit de l'hydrolyse du résidu fourni par le liquide aqueux dont on a extrait les ac. gras à l'éther a été traité par la méth. de Fischer et a donné par distillation fractionnée, les éthers de la leucine, de la proline, de la lysine, de l'histidine; on n'a pas rencontré d'arginine.

A. WAHL.

Sur la désamidoglobuline; H. LAMPEL (*Mon. f. ch.*, t. 28, p. 625-632; 10.7.1907). — L'action de l'acide nitreux sur la caséine et la glutine a pour effet de détruire dans les deux cas la lysine tandis que l'arginine et l'histidine restent à peu près inaltérées. On peut expliquer ce fait en admettant que dans ces composés le groupe amidé de la lysine est libre, et que c'est lui qui est attaqué par l'acide nitreux.

La même réact. a été étudiée dans le cas de la globuline du sang de cheval; on a déterminé dans cette globuline les bases hexoniques par la méth. de Kossel et Kutscher; cette analyse a donné pour 100 p. de globuline : arginine 2.8, histidine 3.4, lysine 4.2. La désamidoglobuline a été préparée de la manière suivante : 20 gr. de globuline sont introduits dans 600 cc. d'eau contenant 20 cc. d'ac. acétique glacial, ce liq. agité fréquemment est chauffé au B.-M. pendant 3 h. Le liq. brun trouble est filtré sur du coton de verre tant bien que mal; on chasse l'air du ballon par CO^2 et verse une sol. froide de 16 gr. NaNO^2 dans 200 cc. d'eau. Comme dans le cas de la caséine il se ppte un corps blanc floconneux qui jaunit; la réact. est achevée en chauffant au B.-M. pendant 2 h. jusqu'à cessation du dégag. de gaz. Le ppté est filtré sur toile et lavé à fond; le produit bouilli avec de l'alcool et de l'éther, séché dans le vide à 120° représente 75 0/0 du poids de la globuline primitive; sa compos. est C, 52.15; H, 6.85; N, 14.86; S, 1.19, c'est-à-dire voisine du corps primitif sauf un peu moins d'azote.

L'analyse d'après la méth. Kossel a montré que la lysine a disparu, les autres composants ont peu varié, arginine 2,8, histidine, 2.4.

A. WAHL.

Sur la désamidoglutine (II); SKRAUP (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 447-459; 31.5.1907). — La gélatine a été traitée par l'acide nitreux dans les conditions décrites précédemment pour la caséine. Après chauffage au B.-M., on verse sur du sulfate d'ammoniaque; la masse gommeuse, lavée à plusieurs reprises et pptée par le sulfate, est dissoute dans l'alcool et éthérifiée par HCl. Par conc. de l'alcool, il se dépose du chlorhydrate de glycollate d'éthyle; le restant a été traité par la méthode de Fischer; la distillation dans le vide, sous 12 mm., fournit 5 fractions bouillant de 55° à 160°.

Les poids des fractions ainsi obtenues corresp. aux nombres trouvés par Fischer dans l'hydrolyse de la gélatine; il en résulte que tous les acides aminés de la gélatine sont restés intacts dans le produit désamidé et n'ont pas été altérés par le traitement.

Ces éthers saponifiés ont fourni de l'alanine, de la leucine, de la proline. La partie non éthérifiée dans la méth. de Fischer, traitée par HCl, versée ensuite sur KCl, a été pptée par l'acide phosphotungstique, et de ce ppté on a isolé avec peine un *picrate* f. à 206° de formule $C^{12}H^{17}N^7O^9$ et un autre f. à 153-155°, constitué par un mélange de $C^{11}H^{14}N^4O^9$ et $C^{12}H^{16}N^4O^9$. Ce *picrate* décomposé a fourni deux acides amidés f. à 264° et à 254°, dont les propriétés sont très voisines. L'analyse de l'acide f. à 254°, donne des chiffres compris entre $C^5H^{11}NO^3$ et $C^6H^{13}NO^3$. Ces acides, transf. en sel de cuivre, ont donné tous deux un sel de cuivre bleu cristallisé et dont l'analyse correspond exactement au sel de cuivre d'un *acide oxyaminovalérique*.

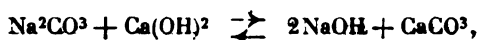
A. WAHL.

CHIMIE INDUSTRIELLE

Réponse à Lunge et Berl; F. RASCHIG (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1809-1811; 1907). — Critique de la dernière communication de Lunge (voir plus haut). L'auteur maintient ses conclusions antérieures.

P. GARRÉ.

Sur la caustification du carbonate de soude ; H. WALTER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 543-553; 10.7.1907). — L'auteur, qui a dirigé pendant plus. années la fabrication de la soude à Stassfurt, a étudié le mécanisme de la caustification du carb. de soude par la chaux. L'équilibre :



a été étudié à différentes températures dans un appareil spécial : à 106-110°, à 80° et à 62°. Il en résulte que la caustification est plus grande à 80° qu'à 106-110°.

A. WAHL.

Sur la caustification du carbonate de soude ; R. WEGSCHEIDER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 555-558; 10.7.1907). — L'auteur a déjà eu l'occasion d'étudier les causes de pertes dans la caustification du carbonate de soude. Il avait admis qu'entre 80-110°, le précipité de carbonate de chaux qui se forme subit une modification.

A. WAHL.

Sur les conditions d'existence des carbonates doubles de sodium et de calcium ; WEGSCHEIDER et H. WALTER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 633-673; 10.7.1907). — Les pertes qui résultent de la caustification du carbonate de soude proviennent de ce que le ppté de CaCO^3 formé entraîne du carbonate de soude à l'état de combinaison double.

Boussingault avait donné au ppté la formule $\text{CaCO}^3, \text{Na}^2\text{CO}^3, 5\text{H}^2\text{O}$. Bauer en 1832 avait fait la synthèse de ce produit au moyen des deux carbonates et Rose indique que ce sel se comporte vis-à-vis de l'eau comme la gaylussite naturelle.

La méthode d'investigation a consisté à faire réagir un mélange de gaylussite, de chlorure de calcium ou de chaux et de carbonate de sodium à température constante et à analyser à la fois le ppté formé et la liqueur claire surnageante. Les résultats des mesures et des équilibres ainsi constatés à différentes températures ne peuvent pas être résumés ici.

A. WAHL.

Sur la purification des eaux ; Herm. THIELE et Rudolf FLADE (*Zet. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1722-1727; 1907). — Recherches des conditions les plus favorables de la purification des eaux par précipitation des sels calcaires et magnésiens au moyen de la chaux et du carbonate de soude. La précipitation des sels calcaires est de beaucoup accélérée par une élévation de tempéra-

ture ; la précipitation de la magnésie n'est pas plus rapide à chaud qu'à froid. On trouvera dans le mémoire original des tableaux et des courbes qui résument et représentent les résultats obtenus.

P. CARRÉ.

La manipulation du lait ; W. HEMPEL (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1633-1635 ; 1907). — Le meilleur moyen de conserver le lait, sans altérer aucune de ses propriétés, consiste à le refroidir rapidement aussitôt après son extraction et à le maintenir bien froid. Il peut ainsi se conserver facilement cinq semaines sans que sa saveur soit altérée et sans que la crème se sépare. En été, il faut faire usage de glace pour que le refroidissement soit suffisamment rapide. Le lait d'animaux sains, ainsi conservé, est toujours préférable au lait pasteurisé ou bouilli, d'un animal non surveillé.

P. CARRÉ.

APPAREILS

Un manostat ; W. LASH MILLER (*Chemistry*, t. 11, n° 3, p. 392-393 ; 5.1907).

Modification du pycnomètre de Gintl ; M. RAKOUSINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1253-1255 ; 1905, fasc. 9). — L'appareil est formé d'un cylindre de verre ouvert aux deux bouts, rentrant à sa partie inférieure dans une sorte de couvercle en verre rodé et fermé à sa partie supérieure par une plaque de verre maintenue par une vis de pression. Il est facile à vider et à nettoyer et convient très bien pour chercher la dens. des corps semi-liquides, tels que graisses, résines, goudrons, etc.

A. CORVISY.

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur la radioactivité des sources minérales et de leurs sédiments; C. ENGLER et H. SIEVEKING (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 1 à 25; 12.3.1907). — Les auteurs ont étudié un très grand nombre d'eaux minérales appartenant aux régions du sud-ouest de l'Allemagne, de l'Autriche et de l'Italie. La méthode employée pour la mesure de la radioactivité est théoriquement très simple : un volume connu d'eau est agité pendant un temps déterminé (1/2 minute) avec un volume d'air déterminé. On mesure la conductibilité de l'air au moyen de l'électroscope. L'appareil décrit permet, avec de légères modifications, la mesure de la radioactivité des solides. En opérant leurs mesures toujours dans les mêmes conditions, les auteurs ont pu déduire des chiffres obtenus quelques données générales. Les sources thermales sont plus radioactives que les sources froides, mais parmi ces sources thermales, les plus froides sont, en général, plus radioactives que les sources plus chaudes. Ce sont les sources issues du granit qui possèdent la radioactivité la plus intense. Les eaux perdent en grande partie leur radioactivité, par leurs passages dans de longues conduites.

Les sédiments des sources de Baden-Baden sont fortement radioactifs : ils renferment du baryum et du manganèse, mais sont exempts de thorium et d'uranium. L'analyse a montré qu'ils renfermaient du radium et du radiothorium.

V. THOMAS.

Equilibre dans le système: Oxyde de potassium.—Acide chromique—Eau ; J. KOPPEL et R. BLUMENTHAL (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 228-267; 4.4.1907). — L'étude de l'équilibre met en évidence l'existence des 4 chromates CrO_4K^2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}^2$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}\text{K}^2$ et $\text{Cr}_4\text{O}_{13}\text{K}^2$ déjà signalés et qui sont susceptibles d'exister à toutes les temp. auxquelles les exp. ont été faites (0-20-30 et 60°) entre certaines limites de concentration. Rien ne fait présumer l'existence d'autres sels.

Si à une solution renfermant un excès de CrO_4K^2 solide, on ajoute de l'acide chromique solide, le chromate se transforme en dichromate. Si l'on continue l'addition d'acide, la teneur de la solution en acide chromique diminue jusqu'au moment où le bichromate non dissous est en équilibre avec sa solution saturée.

La diminution de solubilité observée est notable à 0°, beaucoup plus faible vers 60°. Si l'on ajoute de plus grandes quantités d'acide, on ne constate plus qu'une faible diminution de la teneur de la solution en potasse.

Le mémoire contient de nombreux diagrammes et des données concernant la détermination des cryohydrates et des points d'ébullition des diverses solutions (Voyez le travail original).

V. THOMAS.

Catalyse par l'acide chromique et ses sels; Eugène SPITALSKY (1^{re} communication) (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 184-199; 4.4.1907). — L'auteur a étudié dans ce mémoire la vitesse de décomposition de H_2O_2 , à 25°, en présence des chromates de potassium, en déterminant la quantité d'oxygène dégagé avec le dispositif décrit par Walton (*Zeit. phys. Ch.*, t. 47, p. 185; *Zeit. elektroch.*, t. 9, p. 114. Comp. aussi W. Frœnkel, *Zur chemischen Kinetik der Diazoessigesters, Dissertation. Heidelberg, 1901*).

En l'absence d'acide, la décomposition est exclusivement catalytique. Avec $Cr_2O_7K_2$ en sol. diluée la réaction est monomoléculaire et la vitesse de décomposition est sensiblement proportionnelle à la concentration en bichromate, quoique cependant elle soit expérimentalement un peu plus rapide avec les solutions les plus étendues que ne l'exigerait la simple proportionnalité.

L'action catalytique du chromate neutre est de beaucoup plus faible. Le mélange de chromate + bichromate réagit avec un pouvoir catalyseur qui est fonction de la composition du mélange, mais ne paraît pas être en rapport simple avec lui. Cette action catalytique diminue, puis augmente par additions successives de petites quantités de chromate neutre à la liqueur active de bichromate.

Pour élucider le mécanisme de la réaction, il est nécessaire de connaître les relations d'équilibre existant dans les solutions de bichromate. Or, à ce sujet, on ne saurait admettre les vues de Abegg et Cox (*Zeit. phys. Ch.*, t. 48, p. 725). Les expériences cinétiques rapportées par l'aut. s'accordent mieux avec l'hypothèse d'Ostwald (*Zeit. phys. Ch.*, t. 2, p. 78).

V. THOMAS.

Nouveau mode de représentation des recherches de Van THOFF sur la formation des dépôts salins; Ernst JAENECKE (III fin). (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 319-326; 17.4.1907). — Mémoire théorique pour lequel nous renvoyons à l'original.

Dissociation de la globuline du sérum en variant les concentrations de l'ion hydrogène; T. BRAILSFORD-ROBERTSON (*Chemistry*, t. 44, n° 6, p. 437-460; 6.1907). — L'auteur a déjà montré que les protéines pouvaient être regardées comme des électrolytes amphotères (ampholytes) (*Chemistry*, 1906, t. 10, p. 524). Ses nouvelles expériences ont porté sur la globuline du sérum insoluble préparée à partir du sérum de bœuf. On trouvera au mémoire original de nombreux résultats numériques qui ont conduit l'auteur aux conclusions suivantes.

La globuline du sérum montre les caractères d'un acide amphotère eu égard à la conductibilité de sa solution dans les acides et les alcalis et aux quantités d'hydron et d'hydroxydion qu'elle neutralise. La valeur du rapport $\frac{K k_a}{k_b}$, dans lequel K est le produit ionique pour l'eau, k_a la constante de dissociation de la globuline agissant comme acide, k_b la constante de dissociation de la globuline agissant comme base, a été trouvée égale à $68,3 \times 10^{-8}$ et 265×10^{-8} ; le premier de ces nombres est probablement le plus exact.

La vitesse de l'ion globuline est de 7×10^{-5} cm. par seconde sous un potentiel augmentant d'un volt par cm.

En solution alcaline, la globuline du sérum se comporte comme un acide non-amphotère; la concentration du cation globuline est si petite qu'elle peut être négligée.

Il semble qu'une solution de protéine peut être regardée comme un système de modifications polymériques du type HXOH, le point d'équilibre étant changé par des variations de milieu (addition d'un acide, d'une base, de sels) ou par l'influence de la température.

La concentration du cation globuline étant négligeable en solution alcaline, le degré de polymérisation et par suite la concentration moléculaire, sont constantes. Le poids moléculaire peut alors être calculé avec la concentration centésimale, pourvu que la concentration moléculaire soit connue; il a été trouvé égal à 1967. En solution acide, le poids moléculaire moyen a été trouvé égal à 1684, mais cette valeur ne doit pas être exacte, puisqu'en solution acide, le degré de polymérisation varie avec la quantité d'acide présent.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE MINÉRALE

Réactions des halogènes entre eux : systèmes chlore-brome et chlore-iode ; Barta J. KARSTEN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 365-392 ; 4.5.1907). — L'auteur a étudié les courbes des points de fusion et des points d'ébullition du système chlore-brome, ainsi que la courbe des points d'ébullition du système chlore-iode.

La courbe de fusion du système Cl-Br montre qu'à l'état solide les deux halogènes ne donnent aucune combinaison définie, mais forment une série ininterrompue de cristaux mixtes.

La courbe des points d'ébullition du même système rend également tout à fait invraisemblable la formation, à l'état de vapeur, ou à l'état liquide, de composés définis.

La courbe des points d'ébullition du système Cl-I, met en évidence l'existence de la combinaison ICl.

V. THOMAS.

Sélénium : action de la lumière et de la chaleur (IV et V) ; R. MARC (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 298-318 ; 17.4.1907). — 1° *Transformation du sélénium A en sélénium B.* — Complétant et confirmant ses précédents travaux (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 37, p. 459 ; t. 48, p. 394 ; t. 50, p. 440 ; *D. ch. G.*, t. 39, p. 698) l'aut. a étudié au microscope la transformation d'une forme en l'autre et déterminé la solubilité dans le CS₂. Les cristaux de A, qui se présentent en grains arrondis à 140°, se transforment lorsqu'on les chauffe à 200° en longs cristaux (forme B). De plus B paraît moins soluble que A dans CS₂ (2 mgr. dans 100 cc. au lieu de 3^{mg}, 4).

2° *Sensibilité à la lumière.* — La forme A ne conduit pas le courant. Si on la chauffe vers 200° (transf. en variété B), et qu'on refroidisse rapidement, la conductibilité apparaît. Celle-ci diminue par abandon du sélénium pendant un certain temps à temp. ordinaire. La lumière est donc susceptible de provoquer le déplacement de l'équilibre d'une forme à l'autre.

La sensibilité à la lumière est la propriété du Se et non celle des impuretés qu'il pourrait contenir. L'action est bien due réellement à la lumière et non à une action calorifique. L'atmosphère dans laquelle se trouve le sélénium n'a aucune action : la sensibilité reste la même dans l'air sec, le gaz carbonique ou le vide.

L'action de la lumière est nettement d'ordre photochimique, et réversible.

Pour les appareils employés au cours de ces recherches nous renvoyons à l'original.

V. THOMAS.

Alliages d'argent avec le plomb et l'étain ; G. J. PETRENKO (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 200-211 ; 4.4.1907). — L'étude des binaires Ag-Pb et Ag-Sn effectuée par la méthode de Tammann, a conduit l'aut. à cette conclusion que ces binaires ne fournissent qu'un seul composé défini $\text{Ag}^3\text{-Sn}$. Les observations microscopiques confirment complètement cette conclusion.

Les courbes de fusion sont du reste tout à fait régulières et présentent les points eutectiques ci-dessous :

Ag	Eutectique	Pb
961°5	303°	327°
Ag	Eutectique	Sn
961°5	220°	232°

Les alliages contenant de 90 à 96 0/0 de plomb ne se séparent pas en 2 couches, comme l'ont mentionné Heycock et Neville (*Phil. Trans.*, série A, t. 189, p. 58 ; 1897).

L'eutectique Ag-Sn renferme environ 4 0/0 d'argent ; l'étain et l'argent forment une série de cristaux mixtes ; les cristaux mixtes renfermant 25 0/0 d'étain se dédoublent par refroidissement avec formation de la combinaison Ag^3Sn et d'autres cristaux mixtes titrant 19 0/0 de Sn. La combinaison Ag^3Sn est dimorphe.

V. THOMAS.

Alliages de l'argent avec les métaux du groupe du fer (Fe.Ni.Co) ; G. J. PETRENKO (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 212-215 ; 4.4.1907). — Ces alliages, partiellement miscibles à l'état fondu, ne donnent naissance à aucune combinaison définie.

Le fer, et le cobalt fondus ne sont pas solubles dans l'argent, même à 1600°. Il en est de même du nickel. Par contre, l'argent se dissout dans le nickel ; par refroidissement, on obtient des cristaux mixtes dont la teneur en argent peut atteindre 4 0/0 en poids. La température de transformation du nickel (voisine de 330°) n'est pas influencée par la présence de l'argent.

V. THOMAS.

Sur les alliages du plomb avec le thallium et l'indium ; N.-S. KURNAKOW et N.-A. PUSCHIN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 52, p. 430-451 ; 22.2.1907). — Étude des courbes de fusion des mélanges Pb-Tl et Pb-In.

Système Pb-Tl. — La courbe de fusion s'élève régulièrement du point de fusion du thallium jusqu'à une température de 309° correspondant à une teneur de 5,5 atomes 0/0 de plomb. En tous les points de cette courbe, il se dépose par refroidissement des solutions des cristaux contenant de 0 à 5,5 at. 0/0 de Pb. Ce sont des solutions solides qui cristallisent sous la même forme que le thallium. Une deuxième branche de courbe part de la température 309° , puis atteint un maximum 380° pour tomber ensuite au point de fusion du plomb ($327^{\circ}7$). Par refroidissement, on obtient comme phase solide des solutions retenant de 25 à 100 0/0 atomes de plomb. Ces solutions se séparent en octaèdres du système cubique. Le maximum de la courbe de fusion ne correspond à aucun rapport simple entre le thallium et le plomb. Suivant les préparations, il oscille entre les rapports exigés par les deux formules Tl^3Pb et Tl^3Pb^2 .

Il en faut vraisemblablement chercher la cause dans la forme même de la courbe au voisinage de son maximum : celle-ci se confond sensiblement avec une portion de droite parallèle à l'axe des compositions atomiques, ou consiste tout au moins en une courbe à rayon de courbure très grand : la variation apparente du maximum serait due à la formation de solutions solides des deux côtés du maximum théorique. Dans ces alliages solidifiés, le thallium existe au moins sous 2 modifications polymorphiques.

Système Pb-In. — Les deux métaux sont cubiques. Leur mélange forme une série ininterrompue de cristaux mixtes. La tendance à la cristallisation est très marquée. Le point de fusion de l'indium est peu affecté par addition de faibles quantités de plomb : l'indium pur fond à 154° , l'alliage à 10 0/0 fond sensiblement à $156^{\circ}5$; si l'on augmente davantage la quantité de plomb, la température de fusion s'élève alors rapidement : l'alliage à 24 0/0 de plomb fond par ex. au voisinage de 178° . V. THOMAS.

Sur les alliages de plomb et de thallium ; Kurt LEWKONJA (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 52, p. 452-456 ; 22.2.1907). — Comparer le mémoire de Kurnakow et Puschin (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 52, p. 430-451 ; 1907). — La courbe de fusion présente un point singulier correspondant à une teneur de 5 0/0 en Pb et un maximum pour $T = 374^{\circ}$ et une teneur de l'alliage de 34 0/0 de plomb. Cette composition est celle d'un composé de formule $PbTl^2$.

Des mélanges renfermant soit de 0 à 5 0/0, soit de 24 à 100 0/0 de plomb, abandonnent des cristaux mixtes.

Les essais effectués dans le but de déterminer l'influence du

plomb sur la température de transformation du thallium, n'ont pas donné de résultats.

V. THOMAS.

Recherches sur les alliages binaires et ternaires de l'étain, du plomb, du bismuth et du cadmium ; A. SCOFFEL (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 137-183 ; 4.4.1907). — L'auteur étudie les systèmes binaires formés par ces différents métaux et complète sur certain points les données antérieures dues à Kapp (*Inaug. Dissert, Königsberg*, 1901), Wiesengrund (*Wied. Ann.*, 1884), Charpy (*Bull. Soc. d'Encour.*, 1901) et Heycock et Neville (*Journ. Ch. Soc.*, t. 92, p. 911). Avec aucun binaire, il ne se sépare de la masse liquide, de cristaux de composé chimiquement défini. Avec les alliages Sn-Cd, la masse solide éprouve cependant vers 125° une transformation qui semble indiquer la formation d'un corps défini de formule Sn^4Cd . — Tous les mélanges, à l'exception cependant des alliages Cd-Bi, paraissent susceptibles, du moins entre certaines limites, de former des cristaux mixtes.

La deuxième partie du mémoire est consacrée à l'étude des deux ternaires Sn.Pb.Cd. et Sn.Cd.Bi et renferme de nombreux diagrammes. Le diagramme de fusion du premier ternaire est simple : il présente un point eutectique ternaire à 145°. Cet eutectique renferme Sn 57 at., Pb 21 at., Cd 22 at. 0/0. La transformation éprouvée vers 125° par le binaire Sn-Cd se retrouve encore en présence de plomb ; le point de transformation se trouve alors abaissé et oscille entre 118-112° suivant la teneur du plomb.

L'eutectique ternaire du mélange Sn.Cd.Bi fond plus bas que l'eutectique précédent. PF. 103°. Il contient, en atomes 0/0 : Sn 33.2, Bi 39.3, Cd 27.5. Ce point d'eutectie correspond donc à une temp. inférieure à la temp. de transformation du binaire Cd Sn. La présence du bismuth abaisse considérablement ce point de transformation (jusque vers 100°) et il est probable que le bismuth donne avec la combinaison Sn-Cd des cristaux mixtes. Dans les alliages riches en bismuth, la transformation peut devenir inobservable. Dans ces alliages, le produit de solidification consiste vraisemblablement en un mélange de $\text{Cd} + \text{Bi} + \text{Crist. mixtes de Bi et Sn}^4\text{Cd}$.

La majorité de ces alliages ternaires présentent un second point de transformation compris entre 78-68°. Ce point de transformation serait peut être attribuable à la formation d'une combinaison ternaire.

V. THOMAS.

Constitution des bronzes d'aluminium; B. E. CURRY (*Chemistry*, t. 11, n° 6, p. 425-436; 6.1907). — L'auteur discute le travail de Carpentier et Edwards (5° *Report to the Alloys Research Committee*) et conteste en particulier l'existence des combinaisons définies Cu^4Al et Cu^3Al .

Les déterminations pyrométriques ont été entièrement faites sur les courbes d'échauffement, et elles ont permis de déterminer le diagramme d'équilibre au-dessus de 400° . La courbe comprend sept branches : deux minima à 90.5 0/0 et 32 0/0 du cuivre, un maximum à 87.5 0/0. Il n'y a pas de maximum à 50 0/0, ni de minimum à 55 0/0. D'après l'auteur, il n'y aurait qu'une seule combinaison définie CuAl^2 et six séries de solutions solides; les concentrations-limites de ces solutions et les conditions de température dans lesquelles elles existent sont données.

Les bronzes d'aluminium α sont ductiles et se courbent facilement. Les bronzes β sont plus durs et plus rigides; ils possèdent une très grande résistance à la traction; la présence d'une petite quantité de β durcit les bronzes α d'une manière très marquée. Le bronze γ est très dur et se brise avec une cassure vitreuse. Au point de vue pratique, les bronzes γ , δ , ϵ et CuAl^2 n'ont aucune valeur. L'addition de cuivre à l'aluminium durcit l'alliage très rapidement, et augmente en même temps la résistance à la traction. Les alliages contenant moins de 84 0/0 de cuivre sont blancs.

O. BOUDOUARD.

Propriétés mécaniques des alliages cuivre-aluminium; B. E. CURRY et Samuel H. WOODS (*Chemistry*, t. 11, n° 6, p. 461-491; 6.1907). — Après avoir indiqué avec beaucoup de détails les conditions de leurs expériences, les auteurs donnent des nombreux tableaux de résultats numériques. Leurs conclusions sont les suivantes.

Dans les alliages riches en aluminium, la résistance à la traction maxima se rencontre dans le métal à 10 0/0 de cuivre (1970 kilogr. par cm^2); cet alliage est peu ductile. La teneur de 20 0/0 de cuivre semble être la limite au-dessus de laquelle aucun alliage de cette série n'est intéressant. Dans cette même série, un recuit de trois à six jours à 400° réduit la résistance et augmente la ductilité.

Dans les bronzes contenant plus de 92 0/0 de cuivre, le recuit semble n'avoir aucun effet sur la résistance et la ductilité. Dans ceux de 92 à 95 0/0, on obtient des résistances variant de 3375 à 4640 kilogr. par cm^2 et des ductilités de 50 à 60 0/0. Si

l'on recuit au-dessus de 565° et si l'on trempe à l'eau le métal à 89-91 0/0 de cuivre, la résistance augmente, mais la ductilité est très faible. Les bronzes contenant moins de 90 0/0 de cuivre sont cassants, de structure grossièrement cristalline et mous à des températures très inférieures à leur point de fusion. Si l'on refroidit à l'air les bronzes à 90-91 0/0, la ductilité augmente, et la résistance est très peu diminuée. La ductilité des bronzes coulés en coquille diminue rapidement à la teneur de 91 0/0 : de 50 à 60 0/0 pour une teneur de 92 0/0 de cuivre, elle tombe à 6-8 0/0 pour une teneur de 90 0/0. Avec des bronzes à 90 0/0 de cuivre, on peut obtenir une résistance de 7030 kilogr. par cmq. si les pièces sont moulées en coquille ou recuites au-dessus de 565° ; la résistance est très diminuée si l'on recuit au-dessous de 565° .

Les alliages β ont les plus hautes résistances. De petites quantités de la phase β en contact avec la phase α diminuent fortement la ductilité, mais augmentent beaucoup la résistance. Le résultat est contraire s'il y a de petites quantités de la phase γ en contact avec la phase α . Dans les alliages riches en aluminium, la plus grande résistance est obtenue dans les bronzes ou dans ceux contenant 10 0/0 de cuivre.

L'effet général du recuit est de diminuer la ductilité des alliages riches en cuivre et d'augmenter celle des alliages riches en aluminium.

O. BOUDOUARD.

Siliciures de cuivre ; E. RUDOLFI (*Zeit anorg. Ch.*, t. 53, p. 216-227 ; 4.4. 1907). — Etude des binaires Cu-Si par la méthode de Tammann et contrôle des résultats par les observations microscopiques. Les conclusions de l'aut. sont les suivantes : le cuivre et le silicium ne donnent que deux combinaisons définies : Cu^3Si et $\text{Cu}^{10}\text{Si}^4$, cette dernière résultant d'une transformation secondaire des alliages solides.

La courbe de fusion des binaires présente un maximum à 855° (PF. de Cu^3Si), 2 points d'eutexie, l'un à 325° avec 9,8 0/0 de silicium, l'autre à 800° avec 18,3 0/0 de silicium. De plus, la courbe présente un point anguleux à 849° . Cette température correspond à une teneur de 7,8 en Si.

Par refroidissement, les binaires fournissent plusieurs séries de cristaux mixtes : 1^o crist. se séparant d'alliages à teneur en Si compris entre 0 et 4,5 0/0 Si ; 2^o crist. se séparant d'alliages à teneur en Si comprise entre 7,34 et 8,4 0/0 ; ces cristaux mixtes ne sont stables du reste qu'entre des limites assez étroites de température.

Les alliages, après solidification, abandonnés à refroidissement sont encore le siège de transformations diverses. Les cristaux mixtes saturés à 7.34 0/0 de Si se décomposent entre 815-780° en 2 autres séries de cristaux mixtes A et B. L'une de ces séries A, au voisinage de 710°, se décompose à son tour en crist. mixtes B et en composé $\text{Cu}^{10}\text{Si}^4$.

Le composé Cu^3Si signalé par Vigouroux (*C. R.*, t. 122 p. 318 ; 1896) et par de Chalmot (*Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 95 ; 1896, t. 19, p. 118 ; 1897) représente l'eutectique $\text{Cu}^3\text{Si} + \text{Si}$, le composé Cu^4Si de Lebeau, l'eutectique $\text{Cu}^3\text{Si} + \text{Crist. mixtes A}$.

Les alliages à faible teneur en Si (0 à 5 0/0) peuvent être étirés en fils, mais les alliages riches en Si sont cassants. Pour une teneur croissante de 5 à 10 0/0 de Si, la dureté croît très rapidement ; une plus grande addition de Si, ne détermine ensuite qu'un e augment. beaucoup plus faible de dureté. Les alliages renfermant plus de 60 0/0 ont sensiblement la même dureté que le silicium.

La couleur du cuivre est fortement influencée par la présence du silicium. Déjà les alliages à 1 0/0 ont une couleur tirant sur le jaune. L'alliage est jaune avec 2 à 5 0/0 de Si ; blanc pour Si compris entre 6.25-10 0/0. Avec une teneur plus élevée encore, apparaît la teinte gris d'acier du silicium.

V. THOMAS.

Alliages du fer avec l'étain et l'or ; E. ISAAC et G. TAMMANN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 281-297 ; 17.4.1907). — On a signalé jusqu'ici un assez grand nombre de combinaisons de fer et d'étain. L'étude des binaires Fe-Sn par la méthode de l'un des auteurs ne met en évidence aucune combinaison bien définie. Toutefois l'étain et le fer fournissent un composé chimique qui prendrait naissance par transformation secondaire de certains alliages ayant déjà subi une solidification partielle.

Le fer et l'étain, à l'état fondu, sont susceptibles de se mélanger, mais non en toutes proportions : les alliages renfermant de 50 à 89 0/0 Sn se séparent en deux couches : la plus riche en fer renferme 50 0/0 d'étain, la plus pauvre 89 0/0. A 1140°, la couche la plus riche en fer se décompose avec formation de cristaux mixtes (à 19 0/0 de Sn) et en une masse fondue renfermant 89 0/0 de Sn. A 893°, les cristaux mixtes réagissent sur la masse fondue en donnant un composé renfermant 40,00 0/0 d'étain environ [peut être SnFe^3 ($\text{Sn} = 41.41$ 0/0)] : le phénomène est mis nettement en évidence par la courbe de refroidissement. La combinaison est plus stable vis-à-vis des acides que chacun de ses constituants. Vers 780°, la combinaison subit une transformation. Elle présente éga-

lement une seconde modification au voisinage de 496° , à moins que le phénomène observé ne coïncide avec la formation d'une nouvelle combinaison.

Le fer cristallisé γ est susceptible de dissoudre jusqu'à 19 0/0 d'étain. La solubilité de l'étain dans le fer α n'est pas sensiblement différente, et la teneur en étain du fer n'exerce pas une influence sensible sur la température à laquelle disparaît la perméabilité magnétique. Tous les alliages renfermant un minimum de 2,5 0/0 de fer réagissent sur l'aiguille aimantée.

L'or et le fer sont à l'état fondu miscibles en toutes proportions. Par solidification, on peut obtenir des cristaux mixtes renfermant soit de 0 à 28 0/0 d'or, soit de 63 à 100 0/0, à la température de 1168° . A cette même température les cristaux mixtes saturés à 28 0/0 d'or, sont susceptibles de réagir sur la masse fondue pour engendrer une nouvelle série de cristaux mixtes.

Si au lieu d'opérer à 1168° , on opère à plus basse température, les limites entre lesquelles on ne saurait obtenir de cristaux mixtes sont plus espacées (au de 18 à 85 0/0). La présence de l'or n'a pas d'influence marquée sur le point de transformation du fer.

Les alliages contenant 10 0/0 d'or sont plus durs que le fer, mais si la proportion du métal précieux est plus grande, la dureté décroît lentement. Avec 70 0/0 d'or, on a des alliages beaucoup plus mous que le fer.

V. THOMAS.

Sur les combinaisons de l'oxydule de bismuth; W. HERZ et Arth. GUTTMANN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 63-73; 12.3.1907).

— I. Le corps obtenu par réduction de l'oxyde hydraté de bismuth au moyen d'un sel stanneux en milieu alcalin, d'après les indications de Schneider (*J. f. prakt. Ch.* [2], t. 58, p. 582; t. 60, p. 524), représente bien le protoxyde BiO et non un mélange de $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}$. [Comparer Vanino et Treubert (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1113 et 2267; t. 32, p. 1072). Il est identique avec le composé de Tanatar (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 27, p. 437). Sa densité est de 7,9; la densité du mélange ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}$) calculée théoriquement devrait être de 8,91. Les auteurs ont préparé un mélange correspondant à la formule brute BiO et constaté qu'il ne possédait plus les propriétés de l'oxydule. La densité expérimentale d'un tel mélange est de 8,9.

De plus, les auteurs ont pu confirmer la formation d'un proto-sulfure BiS par chauffage du protoxyde dans un courant de H_2S . C'est une matière d'un gris de schiste, prenant l'aspect mécanique par broyage dans un mortier; $D=7,6-7,8$.

V. THOMAS.

Une syngénite ammonique supposée; J. M. BELL et W. C. TABER (*Chemistry*, t. 44, n° 6, p. 492-494; 6.1907). — Les auteurs contestent les conclusions de d'Ans sur le sulfate double d'ammonium et de chaux (*D. ch. G.*, 1906, t. 39, 3326), la méthode employée par ce savant pour débarrasser les cristaux de leurs eaux-mères décomposant rapidement ces cristaux. Ils maintiennent les leurs (*Chemistry*, 1906, t. 40, p. 119). O. BOUDOUARD.

Sulfate de calcium en solutions aqueuses de chlorure de sodium; F. K. CAMERON (*Chemistry*, t. 44, n° 6, p. 495-496; 6.1907). — La courbe de solubilité à 80° présente un maximum pour la solution contenant 7,3 gr. de SO^4Ca et 155 gr. de NaCl par litre. Les solutions sont toujours neutres. Il n'y a pas d'hydrolyse du sulfate de chaux; de 25° à 80°, le sulfate de chaux ne forme aucun sel double dans une solution de chlorure de sodium.

O. BOUDOUARD.

Étude sur les phosphates de chaux; Henry BASSETT jun. (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 34-48; 12.3.1907). — *I. Hydrates d'orthophosphates.* Le seul hydrate défini fourni par le phosphate dicalcique, et susceptible d'exister au-dessus de 0°, est le dihydrate. Par des essais de précipitation, l'aut. a pu, jusqu'à un certain point, se faire une idée des limites où l'on doit se trouver dans le système $\text{CaO}-\text{P}^2\text{O}^5-\text{H}^2\text{O}$ pour obtenir le phosphate dicalcique soit anhydre soit dihydraté. La concentration en P^2O^5 , et aussi vraisemblablement celle en chaux, doit être d'autant plus petite que la température est plus élevée. Le point quintuple auquel les phases $\text{PO}^4\text{HCa} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ — PO^4CaH , solution solide, solution liquide, vapeur, sont capables d'exister côte à côte, est voisin de 80°.

Le point auquel les phases $(\text{PO}^4)^2\text{H}^4\text{Ca} \cdot \text{H}^2\text{O}$ — $\text{PO}^4\text{HCa} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ — PO^4CaH , solution liquide et vapeur, peuvent exister en équilibre correspond à une température d'environ 30°.

Le monohydrate du phosphate monocalcique $(\text{PO}^4)^2\text{H}^4\text{Ca} \cdot \text{H}^2\text{O}$ est très stable. C'est le seul que l'auteur ait pu obtenir à toutes les temp. supérieures à 0°. Il est encore stable en présence de sa solution à 150-170°. Des solutions à teneur suffisamment élevée en P^2O^5 , le sel anhydre se dépose à 160°. Les solutions dont le sel anhydre s'est séparé, renferment environ 30 gr. CaO et 400 gr. P^2O^5 au litre.

V. THOMAS.

Étude sur les phosphates de chaux; Henry BASSETT jun. (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 49-62; 12.3.1907). — *II. Action de l'ammoniac gazeux sur les orthophosphates de chaux.* L'ammo-

niac ne réagit sur le phosphate anhydre dicalcique, ni à température ordinaire, ni à 100°. Le dihydrate qui n'est pas attaqué par l'ammoniaque à température ordinaire réagit par contre facilement au voisinage de 100°. La réaction se passe d'après l'équation :



Le phosphate monocalcique anhydre $(\text{PO}^4)_2\text{CaH}^4$ absorbe très lentement l'ammoniaque à température ordinaire, beaucoup plus rapidement vers 100°. Il y a formation de phosphate double $(\text{PO}^4)_2(\text{NH}^4)^2\text{H}^2\text{Ca}$ dédoublable par l'eau en phosphate dicalcique et phosphate d'ammoniaque. L'hydrate $(\text{PO}^4)_2\text{CaH}^4, \text{H}_2\text{O}$ réagit sur NH_3 avec formation d'un mélange de phosphate dicalcique et de phosphate d'ammoniaque. Le phosphate dicalcique formé tout d'abord est susceptible de réagir à nouveau avec formation de phosphate tricalcique.

Quant au phosphate d'ammoniaque de formule $\text{PO}^4(\text{NH}^4)^2\text{H}$, il représente le sel stable, à 100°, dans une atmosphère de NH_3 et sous une pression de 760 mm.

V. THOMAS.

Solubilité du chlorure mercurique dans un mélange de solvants ; M. DUKELSKI (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 327-337; 12.4. 1907). — Le mémoire ne contient aucune conclusion générale, mais un grand nombre de déterminations de solubilité. Nous poserons pour abrégé T = temp. C, quantité de corps dissous dans 100 p. de solution en grammes.

Solvants.	T.	C.	Solvants.	T.	C.
C^6H^6	6,5	0,26	$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$	0,0	22,8
	34,1	0,64	acétate d'éthyle	26,1	22,8
	69,0	1,39		45,3	26,4
$\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$	0,0	1,33	$\text{C}^6\text{H}^6 + \text{C}^2\text{H}^5\text{OH}..$	0,0	15,40
	20,8	1,68		20,5	18,40
	45,9	2,42		54,5	24,42
$\text{C}^6\text{H}^6 + 2\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}.$	0,0	20,13	$\text{CCl}^4 + 2\text{CH}^3\text{OH}..$	0,0	5,20
	20,9	23,57		24,9	14,06
	74,0	38,74		48,5	21,90
$\text{CHCl}^3 + \text{C}^2\text{H}^5\text{OH}.$	0,0	4,89	$\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2 + 2\text{CH}^3\text{OH}$	0,0	13,33
	23,0	7,12		20,8	29,23
	45,6	9,98		45,9	39,36
$\text{CHCl}^3 + 2\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$	0,0	7,69	$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2 + \text{C}^6\text{H}^6...$	0,0	9,62
	23,0	10,66		25,7	9,78
	44,2	14,40		45,3	13,69
$\text{CHCl}^3 + \text{CH}^3\text{OH}.$	0,0	3,51	$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2 + \text{CHCl}^3.$	0,0	3,34
	23,0	10,15		26,1	4,07
	38,5	12,02		48,5	5,10
$\text{CHCl}^3 + 2\text{CH}^3\text{OH}$	0,0	6,73	$2\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2 + \text{CCl}^4..$	0,0	9,24
	23,0	16,56		25,7	9,32
	38,5	20,83		45,3	11,70

Le mémoire contient, dans le cas des mélanges, les chiffres de solubilité théorique calculés avec l'hypothèse que chacun des composants constituant le solvant, dissout le sel de mercure comme s'il était seul. Ces chiffres théoriques s'écartent considérablement des chiffres d'expérience.

V. THOMAS.

Sur le cyanure de platine-tétraméthylammonium ; Jaroslav MILBAUER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 135-136 ; 12.3.1907). — On l'obtient en dissolvant dans l'acide cyanoplatineux l'hydrate de tétraméthylammonium. De la liqueur se dépose le sel bien cristallisé $\text{Pt}(\text{CN})_4[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2$. Chauffé, le sel laisse de l'éponge de platine. Ce sel ne présente ni dichroïsme, ni triboluminescence.

Les cristaux sont incolores, monocliniques, hémimorphes ; $a:b:c = 0,9068:1:0,6729$; $B = 59^\circ, 34'30''$.

V. THOMAS.

Sulfure ferreux : modification moléculaire ; F. RINNE et H. E. BOEKE (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 338-343 ; 12.4.1907). — On sait, d'après les travaux de Le Chatelier et Ziegler (*Bull. Soc. d'Enc.*, 1902, p. 368) et ceux de Treitschke et Tammann (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 49, p. 320 ; 1006) que le sulfure de fer commercial présente vers 130° un point de transformation. Les aut. ont examiné deux échantillons naturels de sulfure provenant de fer météorique et ont, dans ces échantillons, également trouvé le même point de transform. (143 à 137°). Un troisième échantillon a, par contre donné des résultats négatifs.

Le phénomène avec le sulfure commercial est dû à la présence d'un excès de fer. Un sulfure synthétique, correspondant exactement à la formule FeS , ne présente pas de transformation sous l'action de la chaleur. Celle-ci se manifeste au contraire lorsqu'on l'additionne de fer (7 0/0 ou plus) : elle est très nette et se produit à 139° . Avec une teneur en fer plus faible, la température de transformation s'abaisse : pour une teneur de 5 0/0 la temp. de transformation est comprise entre 103 - 112° . Avec 4 0/0, le phénomène ne peut plus être observé. Les auteurs pensent que le fer et le sulfure de fer forment, vers 138° , des cristaux mixtes pouvant renfermer jusqu'à 7 0/0 de fer, et susceptibles de se transformer rapidement en une autre modification. La façon dont le fer en excès facilite la transformation n'est pas encore élucidée bien nettement.

Dans un des échantillons naturels examinés et présentant le phénomène, l'analyse n'a pas révélé la présence d'un excès de fer ; par contre ce sulfure contenait une petite quantité de charbon. Il est vraisemblable que ce carbone joue le même rôle que le fer en

excès et que c'est à lui qu'il faut attribuer la transformation éprouvée par le produit naturel.

V. THOMAS.

Sur le chlorure chromique vert à $10 \text{ H}_2\text{O}$; J. OLIE (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 268-280 ; 4.4.1907). — (*Communication préliminaire*). — A. Werner et A. Gubser ont montré récemment que le point de fusion de l'hexahydrate donné par Godefroy (*C. R.*, t. 100, p. 106 ; 1885) était erroné. Ce corps ne fond pas à $+7^\circ$, et peut se conserver plusieurs mois à temp. ordinaire (15° environ) (*D. ch. G.*, t. 39, p. 1823 ; 1906). Une détermination du PF. faite par l'aut. a donné 32° . Par suite, les résultats auxquels il était parvenu au cours de son étude sur la transformation des chlorures isomériques à $6\text{H}_2\text{O}$, sont sujets à critique.

L'hydrate à $10 \text{ H}_2\text{O}$ se prépare aisément en broyant le sel à $6\text{H}_2\text{O}$ avec la quantité d'eau théoriquement nécessaire. Les cristaux sont tricliniques et fortement dichroïques. Le point de fusion (32°) est peu net ; ce point de fusion est du reste entaché d'erreur, car la liquéfaction est accompagnée d'une transformation en la variété violette.

La détermination de la solubilité a été faite à 25, 29, 32 et 35° . A 25° , la courbe de solubilité n'indique aucune transformation nette du sel à $10 \text{ H}_2\text{O}$. L'examen microscopique montre par contre qu'à 29° la transformation s'opère. La liqueur mère dont les cristaux se sont déposés à cette température renferme 32 0/0 de sel violet et 68 0/0 de sel vert. Une solution saturée à temp. $> 32^\circ$; laisse par refroidissement déposer un mélange de sels à $6 \text{ H}_2\text{O}$ et à $10 \text{ H}_2\text{O}$. Au contraire une solution saturée à plus basse temp. ne fournit par refroidissement que du sel à $10 \text{ H}_2\text{O}$. V. THOMAS.

Note sur la préparation des oxysulfures de zirconium et de thorium ; Otto HAUSER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 74-77 ; 12.3.1907). — Les sulfates chauffés dans un courant d'air entre $380-400^\circ$, sont placés dans une nacelle en porcelaine et celle-ci introduite dans un tube à combustion. On chasse complètement l'air de l'appareil par un courant de H_2S sec, puis l'on chauffe progressivement au rouge en faisant passer rapidement le gaz. La matière d'abord blanc de neige se colore rapidement en brun jaunâtre. Après 2 heures, on laisse refroidir et maintient 2 heures encore le courant gazeux. Si l'on retire en effet, trop tôt, les oxysulfures refroidis, ceux-ci s'enflamment spontanément à l'air.

L'oxysulfure de zirconium est une poudre jaune clair, $D=4,87$.

L'oxysulfure de thorium a une densité de 6,44. V. THOMAS.

CHIMIE ORGANIQUE

Sur les dithiocarbamates aromatiques ; S. M. LOSANITSCH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2970 à 2977 ; 6.7.1907). — L'ammoniaque ainsi que les amines primaires et secondaires de la série grasse réagissent, comme on le sait, avec le sulfure de carbone pour donner des dithiocarbamates ; les amines aromatiques en revanche fournissent immédiatement, avec mise en liberté d'hydrogène sulfuré, des sulfocarbamides.

Les bases faibles ne forment plus apparemment de dithiocarbamates susceptibles d'être isolés, mais ces derniers prennent naissance intermédiairement. Si une base forte comme l'ammoniaque est en présence, on peut isoler les sels d'ammonium des acides dithiocarbamiques qui dérivent de l'aniline, de la toluidine et des naphtylamines, comme l'auteur l'a montré précédemment. Delépine a constaté plus tard un phénomène semblable chez les amines secondaires aromatiques alcoylées.

Afin d'augmenter nos connaissances sur les dithiocarbamates, n'appartenant pas à la série grasse, l'auteur s'est proposé d'étudier la manière dont se comportent d'autres amines aromatiques au point de vue de leur faculté de former des dithiocarbamates.

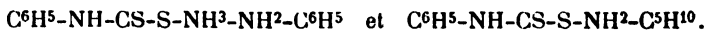
Les expériences ont été faites avec l'aniline, les 3 phénylène-diamines, la m-toluyène-diamine, la benzidine, l'o-tolidine, la phénylhydrazine et la pipéridine ; comme agent de condensation, on a employé l'ammoniaque, la phénylhydrazine, la pipéridine et dans un cas l'hydrate de tétraméthylammonium.

Une amine peut jouer dans la réaction un double rôle, suivant qu'elle réagit sur le sulfure de carbone à côté d'une autre base plus forte ou plus faible qu'elle-même. Dans des cas pareils l'amine la plus faible forme sans exception le groupe amino, l'amine la plus forte le groupe ammonium du dithiocarbamate.

C'est ainsi que la phénylhydrazine et la pipéridine fournissent en présence d'ammoniaque



et en présence d'aniline



L'o., le m. et le p.-aminophényl-dithiocarbamate d'ammonium $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SNH}_4$ ont été obtenus en mélangeant les solutions alcooliques des quantités équimoléculaires des phénylène-diamines correspondantes, avec du sulfure de carbone et de l'ammoniaque aqueuse en excès. La réaction s'établit aussitôt, avec élévation de température, et elle est terminée en $1/4$ d'heure; le dithiocarbamate se dépose cristallisé, on le filtre et on le lave à l'alcool et à l'éther.

Les 3-dithiocarbamates en question se présentent sous la forme de substances jaunes, facilement solubles dans l'eau, la combinaison ortho fond à 260° , la para à 250° en se décomposant et la méta à 90° sans décomposition.

La m-toluylènediamine donne un composé analogue qui fond à 100° et se décompose à une température plus élevée.

Avec la benzidine, l'auteur a obtenu le *biphénylène-bis-dithiocarbamate d'ammonium* $\text{NH}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{NH}_4$ qui fond à 240° ; lorsqu'on fait bouillir sa solution aqueuse il se dépose la thiocarbamide correspondante, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniaque et du sulfure de carbone.

Le di-o-tolylène-bis-dithiocarbamate d'ammonium préparé au moyen de l'o-tolidine, fond à 116° en se décomposant.

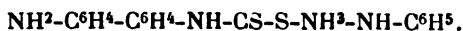
En traitant une solution de pipéridine dans le sulfure de carbone avec de l'ammoniaque alcoolique en grand excès, il se dépose le *dithiocarbamate d'ammonium-pipérylène*, qui cristallise en aiguilles jaunes, se décomposant à 130° .

La phénylhydrazine peut, en tant que base forte, favoriser la formation des dithiocarbamates, mais elle ne possède cependant pas cette faculté à un degré aussi élevé que l'ammoniaque.

Si on mélange les solutions dans l'alcool ou mieux dans l'éther, d'aniline, de phénylhydrazine et de sulfure de carbone, il se dépose sous la forme d'aiguilles insolubles dans l'eau et fusibles à 82° , le *phényldithiocarbamate de phénylhydrazonium*



La benzidine en présence de phénylhydrazine ne se condense avec le sulfure de carbone que par un seul groupe amino et pour donner le *benzidine-dithiocarbamate de phénylhydrazonium* :



La pipéridine se transforme en un corps cristallisant en aiguilles blanches, F. 128° , qui est très probablement le *pipérylidène-dithiocarbamate de phénylhydrazonium*. Avec la p.-phénylène-diamine

et le sulfure de carbone en présence de phénylhydrazine, l'auteur a obtenu le *dithiocarbamate de phénylhydrazonium* et de *p-phénylènediamine*.

La tétrahydroquinoléine a donné un dithiocarbamate, F. 122°.

La pipéridine peut aussi déterminer la formation des dithiocarbamates des amines faibles, mais elle est moins énergique que la phénylhydrazine ou l'ammoniaque ; elle n'est pas susceptible de transformer toutes les amines que ces deux réactifs transforment en dithiocarbamates.

L'auteur a obtenu le *phényldithiocarbamate de pipéridinium* en feuillets jaunes, F. 97° et le *dithiocarbamate de pipéridinium* et de *p-phénylènediamine* en cristaux incolores, F. 114-115°.

Enfin en abandonnant pendant quelques jours à elle-même une solution alcoolique d'aniline, de sulfure de carbone et d'hydrate de tétraméthylammonium, il se dépose des feuillets blancs de sulfo-carbanilide ; plus tard il se dépose aussi des aiguilles jaunes ; si on sépare ces aiguilles et qu'on les fasse cristalliser dans l'alcool ou dans l'acétone, on obtient un produit fusible vers 150°, qui d'après l'analyse, la détermination du poids moléculaire et l'examen des produits de décomposition est constitué par un mélange équimoléculaire de *phényldithiocarbamate de tétraméthylammonium* et de *thiocarbanilide*.

F. REVERDIN.

Dérivés pseudo-acylés de l'acide iminothiocarbamique et leurs isomères ; Augustus Edward DIXON et John TAYLOR (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 912-931 ; 5.1907). — Les auteurs ont poursuivi l'étude des composés d'addition produits avec les agents acylés et les thiourées et celle de la migration des groupes acylés dans les molécules résultantes (Dixon et Hawthorne, *Chem. Soc.*, 1907, t. 91, p. 122).

Ils donnent à leur travail les conclusions provisoires suivantes :

1° Tous les chlorures d'acides définis renfermant le groupe COCl s'unissent à un radical hydrocarboné, directement ou par l'intervention d'un atome d'oxygène et se combinent avec la thiourée ou ses dérivés monosubstitués non acylés en donnant, dans chaque cas, le chlorhydrate de la pseudo-forme $\text{NH}_2\text{-C}(\text{NH})\text{-S-COR}$, dans laquelle R représente le radical hydrocarboné ou oxhydrocarboné.

2° Quand le radical R est aliphatique, l'enlèvement de l'acide combiné conduit à la formation de la base correspondante, instable à la température ordinaire, le groupe acylé quittant la molécule, si celle-ci est non-substituée. Sinon, il y a migration rapide

et l'atome d'azote s'unit avec le groupe substituant pour former une thiourée *aa*-bisubstituée. Cette dernière est modérément stable et se transforme de nouveau par fusion, le radical acylé s'unissant à l'atome d'azote préalablement non substitué, pour donner une thiocarbamide bisubstituée symétrique. Autrement dit, une molécule donnée de thiourée peut exister successivement sous trois formes (voir *Chem. Soc.*, 1895, t. 67, p. 554; *Bulletin* (3), t. 16, p. 249) : 1° acyl- ψ - γ -arylthiourée; 2° *aa*-acylarylthiocarbamide, et 3° *a*-acyl-*b*-arylthiocarbamide.

3° Quand le radical R est le radical phényle, la seconde forme est la moins stable, la moindre augmentation de température le faisant passer à la troisième forme.

4° Quand R est uni à CO par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, le groupe total RO.CO. devient électropositif par rapport à R.CO; dans ce cas, l'enlèvement de l'acide chlorhydrique du chlorhydrate $\text{XNH.C(NH).S.CO}^*\text{R.HCl}$ conduit à la production de la seconde forme; mais, avec l'augmentation de basicité du groupe acylé, sa résistance à la transformation devient plus marquée, le composé, quand il est fondu avec précaution, ne subissant qu'un petit changement; si la température s'élève, il se produit une rupture de la molécule.

5° Si le groupe acylé est de la forme comparativement basique XYN.CO (dans laquelle X et Y sont des radicaux purement hydrocarbonés, le composé XYN.COCl peut donner un chlorhydrate avec la thiourée, mais, jusqu'ici, aucun composé similaire n'a été obtenu avec les dérivés de substitution; d'autre part, les produits obtenus avec la thiourée elle-même sont décomposés rapidement avec formation de l'amine secondaire correspondant au chlorure carbamique bisubstitué.

A. HÉBERT.

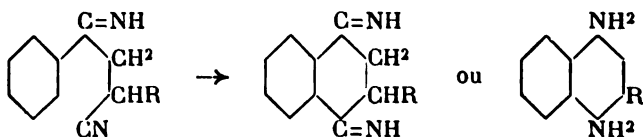
L'action du chlorure d'aluminium sur le naphthalène;
Annie HOMER (*Chem. Soc.* t. 94, p. 1103-1115; 6.1907). — L'auteur, étudiant en détail l'action du chlorure d'aluminium sur le naphthalène, est arrivé aux conclusions suivantes :

1° L'hydrocarbure auquel Bischoff a assigné la formule $\text{C}^{16}\text{H}^{12}$ ne peut pas être obtenu avec le benzène. La formation par les réactions de Dewar et Jones (*Chem. Soc.*, 1904, t. 85, p. 212; *Bulletin* (3), t. 32, p. 1251) (action du nickel-carbonyle sur le naphthalène en présence de chlorure d'aluminium) et de Bischoff (*D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 1905) (action du chlorure de méthyle sur un mélange de naphthalène et de chlorure d'aluminium) ne dépend pas de la présence du nickel-carbonyle ou du chlorure

de méthyle, mais est simplement due à l'effet condensant du chlorure d'aluminium sur le naphthalène. 2° Cet hydrocarbure n'a pas la formule $C^{16}H^{12}$, mais est identique avec le β,β -dinaphtyle de Friedel et Crafts (*Comptes Rendus* 1885, t. 100, p. 692), $C^{20}H^{14}$, formé par un processus de simple condensation. 3° L'effet spécifique du bromure d'aluminium dans la réaction ci-dessus, comme dans les autres réactions de Friedel et Crafts, est le même que celui du chlorure d'aluminium. 4° Des produits de la réaction entre le chlorure d'aluminium et le naphthalène, en dehors du β,β -dinaphtyle, on a isolé trois nouveaux hydrocarbures : le corps $C^{14}H^{16}$, homologue du naphthalène, probablement le tétraméthyl- ou le diéthyl-naphthalène ; le corps $C^{26}H^{22}$, possédant des propriétés spectroscopiques intéressantes et qui est probablement un homologue du dinaphtanthracène $C^{22}H^{14}$; la substance $C^{40}H^{36}$ qui constitue vraisemblablement le tétranaphtyle, formé par un processus de condensation.

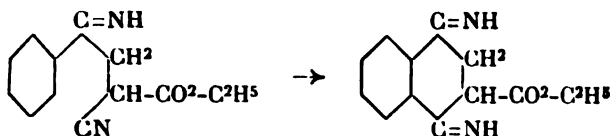
Le carbure $C^{14}H^{16}$ est huileux ; $C^{26}H^{22}$ est résineux ; $C^{40}H^{36}$ est un solide rouge jaunâtre. Le composé $C^{26}H^{22}$ est rouge et ses solutions sont fluorescentes et présentent deux bandes d'absorption dans les portions bleue et violette du spectre. A. HÉBERT.

La formation et les réactions des composés iminés (4^e partie).
La formation de la naphtylènediamine-1.4 à partir du γ -imino- α -cyano- γ -phénylbutyrate d'éthyle ; Jocelyn Field THORPE (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1004-1010 ; 6.1907). — Continuant ses travaux sur le même sujet (*Chem. Soc.*, 1906, t. 89, p. 1906 et 1907, t. 91, p. 578), l'auteur a montré que les dérivés du benzène, possédant une chaîne latérale de trois atomes de carbone substitués à l'atome de carbone α par un groupe nitrile et à l'atome de carbone γ par un groupe iminé, passent, par traitement à l'acide sulfurique concentré, à froid, à l'état de dérivés de la naphtylènediamine-1.4, l'anneau se formant entre l'atome d'hydrogène du noyau benzène en position ortho par rapport à la chaîne latérale, et l'atome de carbone du groupe nitrile, ainsi que l'indique le schéma :



Le γ -imino- α -cyano- γ -phénylbutyrate d'éthyle se transforme, par

action de l'acide sulfurique concentré et froid, en naphtylènediamine-1.4-carbonate-3 d'éthyle :



Ce composé éthylé, hydrolysé, donne l'acide naphtylènediamine-1.4-carbonique-3 qui, chauffé à 200° dans un courant d'hydrogène, est converti en naphtylènediamine-1.4.

A. HÉBERT.

Sur les quinhydrone mixtes ; Gustave URBAN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 299-318 ; 11.5.1907). — Lorsqu'on fait réagir l' α -naphtoquinone sur l'hydroquinone, molécule à molécule, au sein de l'éther mélangé de ligroïne, on obtient une quinhydrone mixte et dans les eaux-mères on trouve de l'hydroquinone. Le produit ainsi obtenu forme des crist. à reflets métalliques paraissant rouge rubis par transparence, f. à 123°.

Le même corps se forme encore lorsqu'on fait réagir, dans les mêmes conditions, l'hydro- α -naphtoquinone sur la quinone. Si l'on emploie pour 1 mol. d'hydro- α -naphtoquinone 2 mol. de benzoquinone, il y a oxydation et form. de naphtoquinone et de quinhydrone ordinaire. Inversement, 2 mol. d'hydro- α -naphtoquinone et 1 mol. de benzoquinone donnent de l'hydroquinone et de la *naph-toquinhydrone*.

A. WAHL.

Recherche expérimentale sur le processus de la teinture ; Julius HUBNER (*Chem. Soc.* t. 94 p. 1057-1073 ; 6.1907). — L'auteur a déterminé quantitativement l'absorption de matières colorantes basiques, acides ou directes par le coton, la laine, la soie et par d'autres fibres à différentes températures avec ou sans addition d'autres substances aux bains de teinture. Des séries parallèles de mesures étaient faites sur l'absorption de plusieurs classes de matières colorantes par le charbon, le graphite, le kaolin, le noir de fumée. Elles ont conduit aux conclusions suivantes :

Les fibres d'origine animale se conduisent vis-à-vis des matières colorantes de la même façon que le charbon, tandis que le coton se comporte comme le graphite. Ainsi le coton ou le graphite ne sont pas teints pratiquement par les matières tinctoriales acides, à

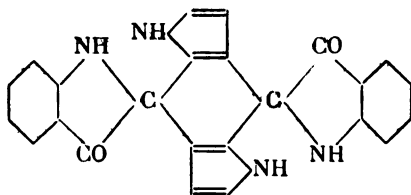
chaud ou à froid, tandis que la laine ou le charbon absorbent librement la substance colorante.

Ce rapprochement entre le coton et le graphite et entre la laine et le charbon est confirmé par l'effet des acides, du sulfate de sodium, etc., additionnés au bain de teinture dans le cas des matières colorantes acides ou directes. Des analogies similaires sont observées dans l'absorption des couleurs basiques par les mêmes substances. L'auteur a déterminé les absorptions relatives à différentes températures,

A. HÉBERT.

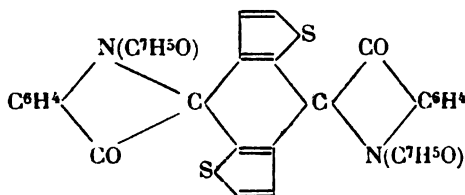
Sur les colorants analogues à l'indigo, dérivés de l'isatine;
C. LIEBERMANN et **R. KRAUSS** (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2492-2515; 8.6.1907). — *Groupe du bleu de pyrrol*. — Liebermann et Häse (*Bull.*, t. 36, p. 218; 1906) ont obtenu le bleu de pyrrol en condensant l'isatine avec le pyrrol en milieu acétique.

Les dérivés de l'isatine réagissent d'une manière identique : pour les corps peu solubles dans l'ac. acétique, on dissout ceux-ci dans un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique étendu. La purif. des produits de condensation se fait au moyen de pyridine. La constitution du bleu de pyrrol est :



Bleu de pyrrol dichloré B. S'obtient au moyen de la monochloroisatine; c'est une poudre bleue insoluble à reflets métalliques. La monochloroisatine a été prép. en faisant passer du chlore dans l'isatine mise en suspens dans l'eau; elle f. à 264°. — **Bleu de pyrrol tétrachloré.** S'obtient comme le précédent, à partir de la dichloroisatine. — **Bleu de pyrrol dibromé A.** Crist. dans l'alcool et f. à 255°. — **Bleu de pyrrol tétrabromé.** Est une poudre crist. bleue à reflet métalliques. — **Bleu de pyrrol dinitré A.** S'obtient au moyen de la mononitroisatine, prép. par nitration de l'isatine en milieu sulfurique par KNO_3 . L'acétyl-ps.-isatine, condensée avec le pyrrol, donne le bleu de pyrrol B. Le groupe acétylé a, par conséquent, été saponifié; au contraire, la benzoyl-ps.-isatine fournit un mélange de bleus de pyrrol dibenzoylés A et B. La ben-

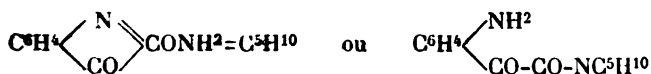
zoylisatine se condense de même avec le thiophène. La *dibenzo-vi-indophénine*, qui se forme ;



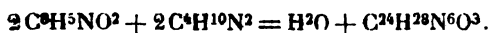
est une poudre bleue. Si, dans ces réactions, on remplace le pyrrol par l'indol, on n'obtient pas de colorants bleus.

Groupe du bleu d'isatine-pipéridine. — La pipéridine forme avec l'isatine et ses prod. de substitution, 3 catég. de produits : les isatine-monopipéridides, les isatinedipipéridides et les diisatyl-pipérines ou bleus d'isatine-dipipéridides. Les deux premières, seules, s'obtiennent par condens. directe ; les dernières résultent de la déshydratation des secondes.

Isatine-monopipéridide. — C'est de toutes les monopipéridides la plus difficile à purifier. On l'obtient en condensant en sol. alcoolique l'isatine avec la pipéridine synthétique de Kahlbaum ; il se fait en même temps du dipipéride. C'est un corps crist. en prismes jaunes f. à 135° ; sa constitution est exprimée par :



Monobromoisatine-monopipéridide, crist. en prismes jaunes f. à 208°. — **Dibromoisatine-monopipéridide**, f. à 152°. — **Monochloroisatine-monopipéridide**, f. à 185°. — **Nitroisatine-monopipéridide**, f. à 198°. — **Benzoylisatine-monopipéridide**, feuillets f. à 138-140°. — **Monochloroisatine-dipipéridide**, crist. dans l'alcool en feuillets devenant bleus quand on les chauffe. — **Isatine-pipérazide**, s'obtient en faisant bouillir une sol. alcool. d'isatine avec 1 ou 2 mol. de pipérazine. Ce comp. semble avoir pris naissance d'après l'équation :

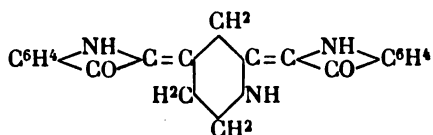


Dibromoisatine-pipérazide, se déc. à 245°.

Les colorants bleus de cette série ont été obtenus par Schotter, en chauffant les dipipéridides avec de l'anhydride acétique, pendant quelques instants, à 120°. On obtient de meilleurs résultats

en ajoutant un peu d'anhydride acétique à la dipipéridide en suspension dans le toluène bouillant.

Bleu d'isatine-pipéridide :

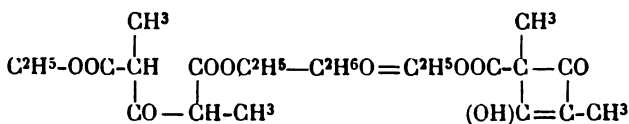


fournit, avec le glucose et les alcalis, une cuve. La solution chlorhydrique de ce bleu est rouge, et le colorant n'est pas ppté par addition d'eau. Si, dans cette solution rouge, on place un morceau de coton, il se teint en bleu.

La dibromoisatine et la dichloroisatine donnent des produits analogues.

A. WAHL.

Formation d'un noyau tétraméthylénique par condensation de l'éther diméthylacétone-dicarbonique ; G. SCHRÖTER et STASSEN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1604-1610 ; 27.4.1907). — L'éther diméthylé sym. a été obtenu par méthylation de l'acétone-dicarboxyle d'éthyle par Na et CH_3I ; il contient vraisemblablement un peu de dérivés mono- et triméthylés. Quand on dissout ce produit dans 3 f. son poids d'ac. sulfurique conc. à froid et qu'on verse la sol. sur de la glace, il se dépose un volumineux ppté cristallin qui, dans l'alcool, fournit de fines aiguilles incol. f. à 133-135°. Sa compos. et son poids mol. correspondent à la formule $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{O}^4$, dont la constitution est :



celle d'un *diméthyl-1.3-cyclobutène-4-olone-2-carboxate-1 d'éthyle* ; son sel de Na est une poudre blanche sol. dans l'eau. Quand on essaye de saponifier cet éther par le baryte à l'ébull., on n'obtient qu'une faible quantité de cristaux f. à 135°, monobasiques et répondant à la formule $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^2$ du *diméthyl-1.3-cyclobutène-ol-4-one-2*. En traitant le produit de condensation par l'iode de méthyle et le méthylate de sodium en milieu alcool. bouillant. on obtient une huile éb. 132-133° sous 12 mm., qui répond à peu près à la compos. d'un éther éthylique de l'acide *triméthylacétone-dicarbonique*.

A. WAHL.

Contribution à la connaissance de l'hexahydro-benzaldéhyde ; N. ZELINSKY et J. GUTT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3049-3053 ; 6.7.1907). — L'un des auteurs ayant fait précédemment la synthèse du cyclohexylcarbinol on a cherché à l'oxyder pour obtenir l'*hexahydrobenzaldéhyde* et ce composé a été en effet préparé par oxydation au moyen de l'acide chromique en solution acétique. Cette aldéhyde distille à 157-158°, la *semicarbazone* correspondante fond à 173-174° (voir Bouveault, *Bull. Soc. chim.* (2), t. 29, p. 1049, et t. 31, p. 1327).

En faisant réagir le chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'hexahydrobenzaldéhyde en présence de lessive de soude à 25 0/0, les auteurs ont préparé l'*oxime*, qui est en longues aiguilles brillantes. F. 90-91°.

L'hexahydrobenzaldéhyde conservée longtemps (3 ans) en tube scellé subit une lente transposition en une forme polymère, qui constitue la *métahexahydrobenzaldéhyde* ($C_6H_{12}O$)³, F. 202°.

En condensant l'hexahydrobenzaldéhyde avec la diméthylaniline en présence de chlorure de zinc, les auteurs ont obtenu, sous la forme d'aiguilles, F. 148-149°, avec un rendement de 40 0/0 de la théorie, ce qu'ils supposent être la *leucobase du vert malachite hexahydrogéné* ; cependant ils n'ont pas réussi à préparer la matière colorante elle-même par oxydation, ils ont seulement obtenu des traces d'une poudre gris-bleu. F. REVERDIN.

Sur l'éther hexahydrobenzoylacétique ; N. ZELINSKY et D. SCHWEDOFF (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3055-3056 ; 6.7.1907). — Ce composé s'obtient en petite quantité en faisant réagir le sodium sur un mélange d'hexahydrobenzoate d'éthyle et d'acétate d'éthyle ; cet éther a une $D = 0.9678$ et il bout à 135-137° sous 18 mm.

E. REVERDIN.

Sur l'hexahydrophényl-glycocolle ; N. ZELINSKY et B. ARZIBACHEFF (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3053-3055 ; 6.7.1907). — L'*hexahydrophényl-glycocolle* s'obtient en ajoutant à une solution de chlorhydrate de cyclohexylamine, maintenue dans une petite bouteille à pression, de la solution de formaldéhyde et de l'éther. Après avoir refroidi le mélange avec de la glace et de la neige et l'avoir fortement agité, on y introduit goutte à goutte une solution concentrée aqueuse de cyanure de potassium ; on met ensuite la bouteille pendant 4 heures à la machine à agiter. On retire le produit de la réaction après l'avoir transformé en chlorhydrate, sous la forme du chlorhydrate de l'amino-nitrile ; celui-ci

fond de 193 à 194° et se présente sous la forme de cristaux soyeux. Il fournit par saponification au moyen de l'acide chlorhydrique l'*hexahydrophénylglycocolle* $C^6H^{11}-NH-CH^2-COOH$ qui après avoir été cristallisé deux fois dans l'alcool absolu, fond à 227-228° en se décomposant. Ce composé réduit l'oxyde d'argent précipité; son *sal de cuivre* cristallise avec 1 aq.; son *dérivé nitré* est en petites aiguilles incolores, F. 117-118°, il donne la réaction de Liebermann.

On a cherché, mais sans succès, à transformer l'*hexahydrophénylglycocolle* en dérivé de l'indigo de la série de l'hexaméthylène.

F. REVERDIN.

Sur l'acide diamino-1.4-hexahydrotéréphtalique; N. ZELINSKY et N. SCHLESINGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2888-2890; 22.6.1907). — On a préparé d'abord le *diaminonitrile* correspondant à l'acide ci-dessus en faisant réagir sur la cyclohexanedione-1.4 une solution de chlorure d'ammonium et de cyanure de potassium; le mélange s'échauffe et le *diaminonitrile* se dépose par le refroidissement sous la forme d'écailles blanches et brillantes, à toucher gras, qui se décomposent sans fondre vers 193°.

Ce composé est très instable, il est déjà décomposé par l'eau froide; pour le saponifier, on l'introduit par petites portions dans l'acide sulfurique concentré et après l'avoir laissé reposer deux jours, on chauffe au B-M jusqu'à dissolution; en ajoutant de l'eau et évaporant on obtient le sulfate de l'acide diaminé cherché, $C^6H^8(COOH)^2(NH^2)^2H^2SO^4$. L'acide libre *diamino-hexahydrotéréphtalique* obtenu au moyen de ce sulfate, par neutralisation exacte, est une poudre cristalline, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et autres dissolvants organiques neutres; il peut être chauffé jusqu'à 295° sans éprouver de changement.

On a retiré une fois des eaux-mères, une petite quantité d'un corps facilement soluble dans l'eau, qui d'après l'analyse pourrait être l'acide cétoaminé correspondant à la cyclohexanedione.

F. REVERDIN.

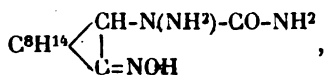
Sur l'acide dioxy-1.4-hexahydrotéréphtalique; N. ZELINSKY et N. SCHLESINGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2890-2891; 22.6.1907). — Les auteurs ont préparé le *dioxynitrile* correspondant à l'acide ci-dessus indiqué, en ajoutant peu à peu à une solution aqueuse de cyanure de potassium et de cyclohexanedione et en refroidissant, de l'acide chlorhydrique concentré, filtrant après deux jours, pour éliminer une petite quantité de résine et extrayant à l'éther.

La *cyanhydrine* que l'éther abandonne comme résidu est difficilement soluble dans l'eau, elle fond à 152-154° en se décomposant; elle a été introduite par petites portions dans l'acide sulfurique concentré, puis après 24 heures on a étendu avec 2 vol. d'eau et chauffé 1 heure à l'ébullition au réfrigérant ascendant.

Le produit de la saponification, soit l'*acide dioxyhexahydroteréphthalique*, fond en se décomposant en partie et en sublimant à 122°; il est très difficilement soluble dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude. Son sel de *baryum* cristallise dans l'eau en prismes renfermant 3 aq.

Les auteurs se réservant de poursuivre l'étude des composés décrits dans ce mémoire et les précédents. F. REVERDIN.

Études sur la série camphanique (23^e partie). Oximes de la camphorylsemicarbazide et de la camphorylazoimide; Martin Onslow FORSTER et Hans Eduard FIERZ (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 867-895; 5.1907). — L'oxime de la camphorylsemicarbazide :



obtenue par l'action de la camphoryl-ψ-semicarbazide sur l'acétate d'hydroxylamine, cristallise en tables hexagonales brillantes, fondant à 242°, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +105^{\circ},4$ dans l'acide acétique glacial.

Une oxime isomérique $\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{O}^3\text{N}^4$, produite par l'action de l'acide sulfurique dilué froid sur la substance précédente, cristallise en aiguilles brillantes, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -37^{\circ},7$ dans la pyridine, et fond à 222°. Les auteurs ont isolé les composés benzylidénique $\text{C}^{18}\text{H}^{24}\text{O}^3\text{N}^4$, métanitrobenzylidénique $\text{C}^{23}\text{H}^{32}\text{O}^4\text{N}^5$ et furfurylidénique $\text{C}^{16}\text{H}^{22}\text{O}^3\text{N}^4$, qui fondent respectivement à 205°, 215° et 225° en se décomposant.

L'oxime de la camphorylazoimide $\text{C}^8\text{H}^{14} \begin{cases} \text{CH.N}^3 \\ | \\ \text{C : NOH} \end{cases}$ fond à 84°,

et, de même que la camphorylazoimide elle-même, résiste à l'action de la potasse alcoolique froide; à chaud, au lieu d'azote, il s'élimine de l'acide azothydrique.

A. HÉBERT.

Sur les terpènes aliphatiques et leurs dérivés; C.-J. ENKLAAR (I) (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 157-180; 1907). — L'auteur a poursuivi l'étude d'un terpène aliphatique, l'*oeimène* $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$, découvert par van Romburgh dans l'essence de basilic. Cette essence

($d_{20} = 0,949$; $n_D = 1,4894$; $\alpha_D = -29^{\circ},40'$ au tube de 20 cc.) est distillée à la vapeur d'eau; le premier tiers contient sesquiterpène, ocimène et eugénol; ce dernier est écarté par lavages à la soude, puis on fractionne, on recueille l'ocimène à 81° sous 30 mm., $d_{15} = 0,8031$, $n_D^{15} = 1,4857$; il absorbe l'oxygène de l'air en se résinifiant; il ne donne pas de produits crist. avec Br, NOCl, etc. L'oxydation par MnO_4K ou par H_2O_2 n'a fourni que des produits de décomp. avancée. Par contre, réduit par $Na + C^2H^6O$, l'ocimène fixe H^2 et engendre le *dihydro-ocimène* $C^{10}H^{18}$, liq. très mobile, d'odeur agréable, bouill. à $166-168^{\circ}$ sous 761 mm., $d_{15} = 0,7792$, $n_D^{17} = 1,4507$, $n_D^{19} = 1,4497$; stable à l'ébull., non oxydable, mais ne fixant plus de H sous l'influence de Na et C^2H^6O . En sol. acétique à 0° , il fixe Br pour donner un *tétrabromure* qui crist. dans l'alcool méthylique en crist. f. à 88° . Ce tétrabromure est identique à celui que l'on peut dériver du dihydromyrcène; le dihydro-ocimène et le dihydromyrcène semblent être identiques. Toutefois la méthode à l'acide acétique sulfurique de Bertram transforme le myrcène et l'ocimène en deux alcools: myrcénol (uréthane f. à 68°) et *ociménol* (uréthane f. à 72°) différents.

L'ocimène, chauffé à ébullition, s'isomérise en *allo-ocimène* bouill. à 192° , $d = 0,818$, $N_D = 1,536$; ce nouveau carbure semble fournir à la réduction par $Na + C^2H^6O$, un dihydrogéné identique au dihydro-ocimène; quand on le traite à l'ac. acétique sulfurique, il rétrograde en partie, en repassant à l'état d'ocimène. Suivant l'auteur, l'isomérisation de l'ocimène et de l'allo-ocimène serait d'ordre stéréochimique; l'ocimène et le myrcène ne différeraient que par la position d'une double liaison.

M. SOMMELET.

Sur deux nouveaux terpènes; Ossian ASCHAN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2750-2755; 8.6.1907). — Les chlorhydrates liquides, qui se forment quand on sature le pinène américain par HCl, fournissent, après décomp. par les bases, un terpène bouillant à $145-150^{\circ}$. L'odeur de ce prod. rappelle celle de l'alcool octylique provenant de la distillation de l'huile de ricin. En le fractionnant sur Na, ce composé fournit une fraction éb. $145-148^{\circ}$, dont l'analyse indique $C^{10}H^{16}$. Ce nouveau terpène a reçu le nom de *pinolène*; $d_4^{20} = 0,8599$, $n = 1,45768$. Refr. $M = 43,20$. Calculé: $M = 43,53$. $[\alpha]_D = +1^{\circ},63$. Ces constantes indiquent un carbure bicyclique avec une double liaison.

Le chlorhydrate de *pinolène* s'obt. en faisant passer HCl dans le carbure dissous dans l'éther et refroidi à -10° . Après évap. de l'éther, la masse refroidie se solidifie et prend la consistance de la

paraffine, l'odeur de menthol et de camphre. Ce chlorhydrate est très instable et ne peut être recristallisé que dans l'éther de pétrole ; il fond à 38°. Le pinolène absorbe Br^2 au sein du chloroforme, mais ne donne pas de produit défini ; son nitrosochlorure ne crist. pas.

Quand on chauffe le pinolène avec l'acide acétique et l'ac. sulfurique étendu, il donne un *acétate* d'un *alcool* bouillant à 203-206°, dont l'odeur rappelle celle du menthol et de l'huile de fusels et qui cristallise. Sa compos. répond à $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{OH}$. Par oxydation, il donne une *cétone* $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$, dont la *semicarbazone* f. vers 220-224°.

Le chlorhydrate de pinolène, additionné d'aniline, s'échauffe et se solidifie par suite de la form. de chlorhydrate d'aniline. En distillant le produit, on obtient un hydrocarbure éb. 154-156°, c'est-à-dire bouillant 9° plus haut que le corps primitif ; sa compos. est $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ et $[\alpha]_D = 6^\circ$. Ce composé a des constantes voisines de celles du pinène ; il a été appelé *isopinène*. C'est un terpène bicyclique ; $n = 1.47055$, M. Ref. = 43.77 ; il absorbe Br^2 et fixe exactement 1 HCl.

Son *chlorhydrate* est solide et f. à 36-37° ; il est aussi instable que celui du pinolène et semble identique avec lui. Il s'ensuit que l'addition d'HCl au pinolène donnerait le chlorhydrate d'isopinène, car ce dernier régénère l'isopinène par élimination d'HCl au moyen de l'aniline. On obtient, en effet, un liq. éb. 154°,5-155°,5, $[\alpha]_D = 5^\circ,57$. L'addition d'acide acétique à l'isopinène, par ébull. avec l'acide acétique et l'acide sulfurique, donne un *acétate* d'un *alcool* (éb. 202-203°) qui est sans doute le même que celui résultant du pinolène par ce même traitement.

L'oxydat. de cet alcool donne une *cétone* dont la *semicarbazone* f. à 221°.

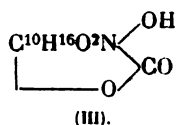
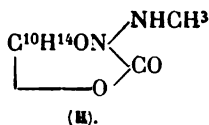
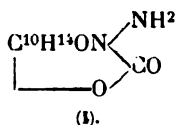
L'auteur pense que ces hydrocarbures appartiennent à la série des carbures bicycliques, comme le fenchène, le camphène, le bornylène.

A. WAHL.

La réaction entre la cyanodihydrocarvone, le nitrite d'amyle et l'éthylate de sodium (1^{re} partie) ; Arthur LAPWORTH et Elkan WECHSLER (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 977-998 ; 6.1907). — La cyanodihydrocarvone, soumise à l'action du nitrite d'amyle et de l'éthylate de sodium, est transformée en un composé isomérique avec le dérivé isonitrosé attendu et qu'on a caractérisé comme une *lactame* $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{ON}$ $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$, faiblement acide et qui peut être

convertie en un *dérivé méthylé* neutre $C^{10}H^{13}ON \begin{matrix} \diagup NCH^3 \\ \diagdown CO \end{matrix}$. Par traitement avec les alcalis dilués, ces composés donnent les *aminoacides* correspondants, desquels ils peuvent être de nouveau régénérés au moyen des agents déshydratants.

Les lactames sont converties par l'action des acides à froid en *bases lactoniques* (I) et (II).



lesquelles, hydrolysées par les acides étendus à chaud, donnent de l'ammoniaque et de la méthylamine, en même temps qu'un *acide lactonique* (III) dont le titrage indique un acide monobasique, mais qui probablement ne présente pas le caractère carboxylique. Avec les alcalis à chaud, l'anneau lactonique est rompu et le composé se comporte comme un acide bibasique.

Tous ces composés, par traitement prolongé avec les acides minéraux à chaud, sont transformés en un *acide pseudocumènegarbonique* $(CH^3)^3C^6H^2.CO^2H$ (3 : 4 : 6 : 1 ou 2 : 3 : 5 : 1) qui peut affecter deux formes fondant respectivement à 84° et à 105-106°.

Au cours de leurs recherches, les auteurs ont décrit entre autres les composés suivants :

Lactame, aiguilles fusibles à 138-139°, solubles dans la plupart des solvants organiques, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +121^\circ$. — *Aminoacide*, $C^{10}H^{13}ON \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown CO^2H \end{matrix}$, prismes ou aiguilles incolores, fusibles à 155°, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -41^\circ, 2$. — *Base lactonique*, grandes aiguilles incolores, fondant à 122-123°, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +6^\circ, 55$. — *Acide lactonique*, cristaux jaune pâle, fondant à 70-72°, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +37^\circ, 60$. — *Aminoacide méthylé*, poudre cristalline fusible à 155° en se décomposant. — *Base lactonique méthylée*, grands cristaux fondant à 129-130°, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +7^\circ, 1$. En même temps que la lactame et la base lactonique décrites ci-dessus, on obtient des substances isomériques, fusibles à 180° et à 157-158°.

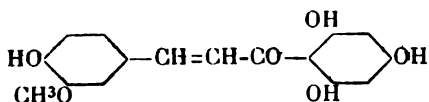
A. HÉBERT.

Les constituants de l'huile essentielle d'« American Pennyroyal ». Existence d'une menthone dextrogyre ; Marmaduke BARROWCLIFF (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 875-887 ; 5.1907). — L'huile

essentielle employée dans ces recherches possédait les caractères suivants : densité à $15^{\circ} = 0.9297$; $[\alpha]_D$ à $22^{\circ} = +25^{\circ},44'$; soluble dans 2 fois son volume d'alcool à 70 0/0. Elle renfermait les substances suivantes : 1° un phénol indéterminé, en très petite quantité; 2° du *l*-pinène, du *l*-limonène et du dipentène, en petite quantité; 3° de la *l*-méthyl-3-cyclohexanone (8 0/0); 4° de la pulégone (30 0/0); 5° de la *l*-menthone et de la *d*-isomenthone (50 0/0), la dernière étant identique au constituant dextrogyre de la menthone invertie de Beckmann (*Annalen*, 1889, t. 250, p. 322); 6° un alcool sesquiterpénique (2 0/0); 7° un éther de l'acide salicylique, probablement du salicylate de méthyle; 8° des éthers des acides formique, acétique, caprylique et décylrique et un éther d'un acide bibasique, de formule probable $C^8H^{14}O^4$; 9° des acides formique, butyrique, caprylique et décylrique à l'état libre.

A. HÉBERT.

La constitution de l'homoériodictyol. Une substance cristalline extraite des feuilles de l'*Eriodictyon*; Frederick Belding POWER et Frank TUTIN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 887-896; 5. 1907). — Les auteurs ont étudié de nouveau la substance désignée sous le nom d'homoériodictyol $C^{16}H^{14}O^6$, fondant à 223° et qu'ils ont précédemment isolée et décrite (*Pharm. Journ.*, 1906, t. 77, p. 381; *Chem. Soc.*, *Abstr.*, 1906, t. 90 (2), p. 885) des feuilles d'*Eriodictyon californicum*. Elle est isomérique avec l'hespérétine (*D. ch. G.*, 1881, t. 14, p. 970) et s'en rapproche par plusieurs de ses propriétés; mais son dérivé sodé possède la formule normale $C^{16}H^{13}O^6Na$ (voir Perkin, *Chem. Soc.*, 1898, t. 73, p. 1037; *Bulletin* (3), t. 22, p. 430). L'homoériodictyol contient un groupe méthoxylé et donne un dérivé tétraacétylé $C^{16}H^{10}O^6(COCH^3)^4$, fusible à 154° ; par fusion avec la potasse, il donne l'acide protocatéchique. L'homoériodictyol, hydrolysé par une solution aqueuse concentrée de potasse, donne de la phloroglucine et de l'acide férulique (oxy-4-méthoxy-3-cinnamique). De leurs résultats, les auteurs concluent que l'homoériodictyol doit posséder la constitution :



L'ériodyctionone, récemment décrite par Mossler (*Ann. Chem.*, 1907, t. 351, p. 233) serait évidemment identique avec l'homoériodictyol.

L'ériodictyol $C^{15}H^{12}O^6$ fondant à 267° , substance cristalline extraite par les auteurs des feuilles d'ériodictyon (*loc. cit.*) ne contient pas de groupe méthoxylé. Quand on le chauffe avec de l'anhydride acétique, il donne deux composés, respectivement fusibles à 137° et à $195-196^{\circ}$. Il serait probable que l'homoériodictyol fût un éther monométhylé de l'ériodictyol. A. HÉBERT.

Récents travaux sur l'eucalyptus ; Henri G. SMITH (*Chem. Ind. Journ.*, t. 26, p. 851-857 ; 15.8.1907). — Les eucalyptus sont des arbres dont on extrait les huiles essentielles ; celles-ci renferment l'eucalyptol, le géraniol, des alcools méthylique, éthylique, isobutylique, amylique, etc. ; des aldéhydes, citral, citronellal, de l'aldéhyde isovalérique, isobutyrique, des éthers comme l'acétate de géranyle, des acides acétique, formique, isovalérique, des composés particuliers comme l'eudesmol, l'aromadendral, l'acide eudesmique, l'aromadendrène, le pinène, le phellandrène, le limonène, etc. Tous ces produits ne se trouvent pas dans toutes les espèces d'eucalyptus ; il existe une relation entre la forme de la feuille et les constituants de l'essence. Il en résulte que la valeur de l'essence varie avec l'espèce de laquelle elle provient ; le principal emploi de l'essence se trouve dans les préparations pharmaceutiques qui en utilise pour environ 1 million de francs. L'auteur croit qu'il est possible de régler la culture de l'eucalyptus en Australie de façon à pouvoir faire face aux demandes d'essences nécessaires aux besoins industriels. Le rendement en essence varie avec les espèces et peut atteindre 4 0/0 du poids de feuilles distillées.

Géraniol. L'huile de l'*eucalyptus macarthuri* contient une grande quantité de géraniol sous forme de son éther acétique ; la teneur moyenne est de 60 0/0 ; la teneur en géraniol libre diminue quand la quantité d'éther diminue. On ne rencontre jamais d'eucalyptol ni de phellandrène. Tout l'éther est saponifié déjà à froid par la potasse alcoolique ; chez les jeunes arbres, le rendement en éther est légèrement plus élevé que chez les arbres adultes. Il semble donc que l'on pourrait cultiver systématiquement l'eucalyptus macarthuri car, d'après Schimmel et C^e, le prix de l'essence à 80 0/0 d'éthers est de 30 fr. par livre anglaise.

Limonène et citral. Dans le Queensland, il existe une variété d'*eucalyptus Staigériana* fournissant un poids d'huile égal à 2.5 0/0 du poids de feuilles.

Cette essence ressemble à l'essence de citron et renferme un limonène gauche dont les constantes sont :

	Essence de citron.	Essence d'eucalyptus staigeriana.
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D = +59$ à 61°	$[\alpha]_D = -43^\circ 1$
Densité.....	0,86	0,87
Citral.....	5 à 9 0/0	16 0/0
Acétate de géranyle.....	1 0/0	8.3 0/0
Géranol.....	traces	12.7 0/0

D'après les essais de l'auteur il existe 60 0/0 de limonène, mais il n'a pas trouvé de pinène ni de phellandrène. Cette essence est très aromatique.

Citronellal. Il se rencontre dans l'huile de l'*eucalyptus citriodora* dont le rendement est faible et n'atteint que 0.58 0/0. La teneur en aldéhydes dont le citronellal est la plus importante est voisine de 90 0/0.

Eucalyptol. Les espèces produisant l'eucalyptol sont nombreuses ; la majorité des essences en renferment plus ou moins. L'*eucalyptus globulis* fournit environ 3/4 0/0 d'huile essentielle, l'*E. Smithii* de 1.5 à 2 0/0 ; ce dernier est incontestablement la variété la plus riche en eucalyptol. Il faut également prendre en considération, à côté de la richesse, la durée que nécessite la distillation des feuilles.

Un essai fait avec l'*eucalyptol amygdalina* a montré que dans les 2 premières heures de la dist., il a passé 89 0/0 de la quantité totale d'essence, 70/0 dans la 3^e heure et 4 0/0 pendant la 4^e heure. Il faut pratiquement 2 heures pour chasser tout l'eucalyptol ; les portions moins volatiles restent dans la cornue et le produit est plus pur. Il est important de savoir doser l'eucalyptol dans les essences ; on emploie pour cela la méthode à l'acide phosphorique de Scammell qui a depuis été utilisée industriellement pour isoler l'eucalyptol. La combinaison phosphorique solide est pesée ou bien est déc. par l'eau chaude et l'eucalyptol mesuré.

L'eucalyptol brut renferme encore d'autres substances, telles que des acides volatils qui distillent avec l'eau quand on rectifie l'essence ; ces acides sont l'acide acétique et l'acide formique ; l'eau contient aussi des alcools méthylique, éthylique, isobutylique, amylique. Ce dernier se trouve à l'état d'éther amylique de l'acide eudesmique, cet éther forme 57 0/0 de l'huile de l'*Eucalyptus aggregata*. Malheureusement, la quantité d'huile fournie par cette variété n'atteint que 0.04 0/0 et la constitution de l'acide eudes-

mique n'a pas pu être établie. Sa formule répond à $C^{14}H^{18}O^2$ et il est monobasique, c'est un acide non saturé f. à 160°

Autres constituants. Les huiles d'eucalyptus contiennent encore un stéaroptène, l'*eudesmol*, une aldéhyde, l'*aromadendral*, une cétone, la *pipéritone* et un sesquiterpène. L'*eudesmol* se rencontre dans beaucoup d'essences; l'*aromadendral* a d'abord été considéré comme de l'aldéhyde cuminique, mais il est fortement lévogyre, $[\alpha]_D = -90.43$; sa formule est $C^9H^{12}O$; $d_{16} = 0.9576$; son *oxime* f. à 86° , son *hydrazone* à $104-105^\circ$; par oxydation, elle donne un acide f. à $137-138^\circ$. Le sesquiterpène bout vers 255° ; enfin quelques variétés fournissant un terpène droit renferment du pinène.

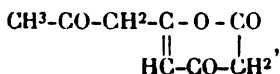
Kinos. Ils constituent les exsudations des arbres et renferment des tannins : on les utilise pour l'extraction du tannin et pour les usages pharmaceutiques. On trouve dans les kinos deux principes cristallisés : l'*aromadendrine* et l'*eudesmine*. L'auteur passe en revue les propriétés des kinos des diverses variétés d'eucalyptus. Il signale ensuite le fait curieux de l'accumulation d'oxalate de calcium dans l'écorce des eucalyptus ; ce sel s'y trouve à l'état d'hydrate cristallisé et certaines espèces en contiennent jusqu'à 16 0/0. Il semble que l'extraction d'acide oxalique puisse être rémunératrice.

A. WAHL.

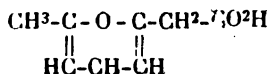
Une transformation isomérique de l'acide déhydracétique; John Norman COLLIE et Thomas Percy HILDITCH (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 787-789; 5.1907). — Au cours de la préparation d'une grande quantité de lactone triacétique, les auteurs ont observé qu'en employant l'acide sulfurique à 85 0/0 au lieu de 90 0/0, ce réactif agit sur l'acide déhydracétique en diminuant fortement le rendement en lactone. En versant dans l'eau le produit de la réaction, il se sépare un acide $C^8H^{10}O^4$, isomérique avec l'acide déhydracétique, de poids moléculaire 169 et qui constitue un acide vrai et non une lactone, fondant à 99° et possédant une conductibilité électrique $K = 0,00152$. Ce corps, chauffé à 200° , est converti quantitativement en acide carbonique et diméthylpyrone; par ébullition avec un excès de solution concentrée de baryte, on obtient de l'acétate de baryum, de l'acétone et du malonate de baryum. Le sel de sodium neutre est transformé par ébullition en déhydracétate de sodium pouvant servir à régénérer l'acide déhydracétique par addition d'acide. L'acide libre, chauffé avec un excès d'ammoniaque, donne le sel d'ammonium d'un acide lutidone-carbonique.

Les propriétés du nouvel acide, sauf la conductibilité électrique,

concordent avec celles d'un acide obtenu par Feist (*Annalen*, 1890, t. 257, p. 253) et en feraient un acide méthylpyrone-acétique vrai :



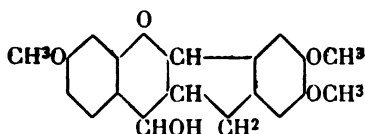
Acide déhydracétique.



Acide méthyl-2-pyrone-acétique-6.

A. HÉBERT.

Brésiline et hématoxyline (7^e partie). Synthèse de dérivés de l'hydrindène en rapport avec la brésiline et l'hématoxyline; William Henry PERKIN et Robert ROBINSON (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1073-1103; 6. 1907). — Les auteurs ont montré que la brésiline, traitée par la potasse et l'iodure ou le sulfate de méthyle, se transforme en triméthylbrésiline qui doit être représentée par une formule analogue à la suivante :

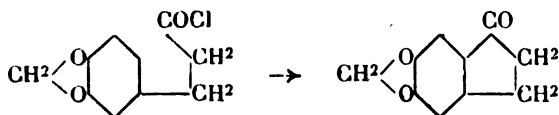


Pour la vérifier, les auteurs ont cherché à préparer un certain nombre de substances analogues et donnent ici les résultats d'une partie de ces recherches.

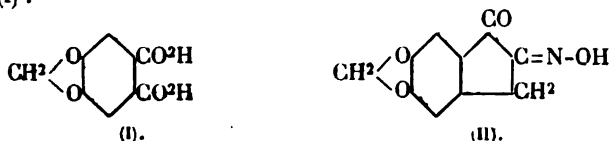
Si la formule précédente est exacte, la triméthylbrésiline devra fournir par hydrolyse de la paraméthoxysalicylaldéhyde et de l'oxy-1-diméthoxy-5.6-hydrindène.

C'est par suite la réaction inverse qu'on a cherché à reproduire.

Le pipéronal condensé avec l'acétate d'éthyle en présence de Na donne l'acide pipéronylacrylique $\text{CH}_2=\text{O}=\text{C}^{\text{H}}\text{H}^3\text{-CH=CH-CO}^{\text{H}}\text{H}$, que la réduction transforme en acide pipéronylpropionique, dont le chlorure, sous l'action du chlorure d'aluminium, fournit la méthylène-dioxy-5:6- α -hydrindone :



L'oxydation nitrique de ce dernier corps mène à l'acide hydraslique (I) :



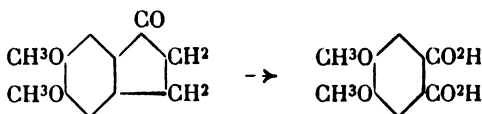
un des principaux produits d'oxydation de l'hydrastine et de la berbérine.

La méthylènedioxyhydrindone, sous l'action du nitrite d'isoamyle se convertit en composé *isonitrosé* (II) qui, par traitement au pentachlorure de phosphore, subit la transformation de Beckmann et est conduit par hydrolyse à l'acide carboxy-2-méthylènedioxyphénylacétique :



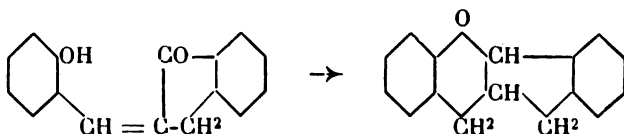
Cette hydrindone se condense aussi rapidement avec les aldéhydes, en donnant, par exemple, dans le cas de la benzaldéhyde, la méthylènedioxy-4.5-benzylidène-2- α -hydrindone.

L'acide diméthoxy-5 : 6-phénylacrylique (diméthylcaféique) peut se transformer par réduction en acide diméthoxy-5 : 6-propionique qui, par traitement à l'acide phosphorique, donne la diméthoxy- α -hydrindone, dont l'oxydation fournit l'acide *m*-hémipinique :



La diméthoxy-5 : 6-hydrindone donne également un composé isonitrosé qu'un traitement analogue à celui décrit ci-dessus, transforme en acide carboxy-2-diméthoxy-4.5-phénylacétique.

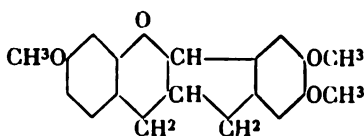
Quand on combine sous l'influence d'une trace d'alcali la salicylaldéhyde et l' α -hydrindone, on obtient l'oxy-2'-benzylidènehydrindone, réductible par l'amalgame de sodium en dioxy-1.2'-benzyl-2-hydrindène, qui réagit rapidement sur le chlorure d'acétyle avec élimination d'eau et formation de *hyrindo-1.2-chromane* :



dont la formule est voisine de celle de la triméthylbrésiline.

Si, dans la réaction ci-dessus, on remplace la salicylaldéhyde par la paraméthoxysalicylaldéhyde, on obtient, par la même suite de réactions, successivement la l'oxy-2'-méthoxy-4'-benzylidène-2- α -hydrindone, le dioxy-1.2'-méthoxy-4'-benzyl-2-hydrindène et le méthoxy-4'-hyrindochromane.

En opérant de même avec la paraméthoxysalicylaldéhyde et la diméthoxy-5 : 6- α -hydrindone, on arrive au triméthoxy-4' : 5 : 6-hydrindochromane :



dont la formule ne diffère de celle de la triméthylbrésiline que par un atome d'oxygène.

Au cours de leur travail, les auteurs ont isolé et étudié entre autres les nouveaux corps suivants : *Diméthoxy-5 : 6- α -hydrindone*, prismes incolores fusibles à 115° et dont le composé nitrosé se décompose à 240°. — *Méthylènedioxy-5 : 6- α -hydrindone*, prismes incolores fondant à 160°, donnant une *oxime* et un *dérivé nitrosé*, décomposables respectivement à 246° et à 230°. — *Méthylènedioxy-5.6-benzylidène-2- α -hydrindone*, prismes jaunes fondant à 200°. — *Acide carboxy-2-méthylènedioxy-4.5-phénylacétique*, aiguilles incolores fusibles à 236° en se décomposant. — *Oxy-2'-benzylidène-2- α -hydrindone*, aiguilles jaune serin fusibles à 206° en se décomposant. — *Dioxy-1.2'-benzyl-2-hydrindène*, fondant à 143°. — *Hydrindochromane*, petits prismes fondant à 61°. — *Oxy-2'-méthoxy-4'-benzylidène-2- α -hydrindone*, aiguilles jaunes fondant à 220° en se décomposant. — *Oxy-1.2'-méthoxy-4'-benzylhydrindène*, aiguilles fondant à 152-154°. — *Hydrindo-1.2'-méthoxy-4'-chromane*, qu'on n'a pu obtenir cristallisé. — *Dioxy-2'.4'-benzylidène-2- α -hydrindone*, décomposable aux alentours de 200°. — *Diméthoxy-2'.4'-benzylidène-2- α -hydrindone*, prismes jaunes fondant à 127°. — *Méthoxy-6-benzylidène-2- α -hydrindone*, aiguilles jaunes fondant à 131°. — *Oxy-2'-diméthoxy-5.6-benzylidène-2- α -hydrindone*, aiguilles jaunes décomposables au-dessus de 211°. — *Diméthoxy-5.6-hydrindochromane*, sans point de fusion bien défini. — *Oxy-2'-méthylènedioxy-5.6-benzylidène-2- α -hydrindone*, aiguilles jaunes décomposables à 250°. — *Dioxy-2'.4'-diméthoxy-5.6-benzylidène-2- α -hydrindone*, cristaux à 2H²O, décomposables à 240°. — *Oxy-2'-triméthoxy-4'.5.6-benzylidène-2- α -hydrindone*, prismes jaune pâle se décomposant graduellement quand on les chauffe à 240°. — *Triméthoxy-4'.5.6-hydrindochromane*, aiguilles microscopiques. — *Tétraméthoxy-5 : 6-benzylidène-2- α -hydrindone*, petits prismes jaunâtres fondant à 189°.

A. HÉBERT.

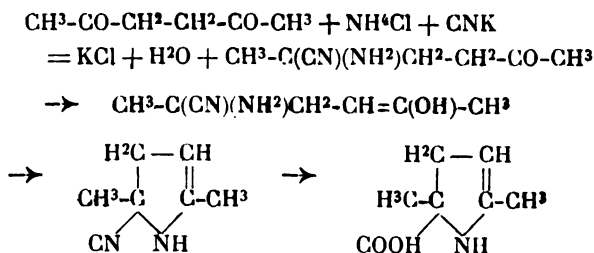
Synthèse d'un acide pyrroline-carbonique; N. ZELINSKY et N. SCHLESINGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2886-2888; 2.26.1907) (Communication préliminaire). — Zelinsky et Stadnikoff ont montré récemment que les cétones et les aldéhydes entrent facilement en réaction, dans certaines conditions déterminées, avec le cyanure de potassium et le chlorure d'ammonium.

Les auteurs du présent mémoire ont voulu examiner jusqu'à quel point cette méthode très simple de préparation des acides α aminés pouvait aussi être étendue aux dicétones telles que l'acétonylacétone et le p-dicétohexaméthylène.

Ils ont donc fait réagir sur l'acétonylacétone une solution aqueuse de cyanure de potassium et de chlorure d'ammonium, en chauffant ce mélange en vase clos à 60° , pendant 4 heures, après l'avoir laissé en contact à froid pendant 17 heures. Ils ont retiré de la réaction un produit qu'ils ont isolé sous la forme de son sel de cuivre correspondant à la formule $(C^7H^{10}O^3N)^2Cu$. Ce produit distillé avec la chaux sodée donne un liquide brun à odeur de pyrrol et fournissant la réaction connue avec le bois de sapin.

Les eaux mères renferment un autre sel de cuivre.

Les auteurs supposent donc qu'il s'est formé par fermeture de la chaîne un acide α, α' -diméthylpyrroline- α -carbonique et que la réaction s'est passée de la manière suivante :



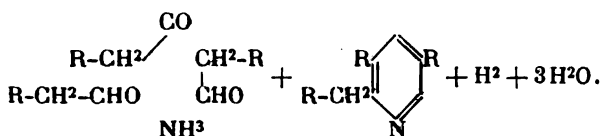
Le premier produit de la réaction a pu, en effet, être isolé en conduisant l'opération dans certaines conditions décrites; il fournit une *semicarbazone* très difficilement soluble dans l'alcool et dans l'eau qui a été analysée et qui correspond à la formule $C^8H^{15}N^5O$.

Lorsqu'on saponifie le nitrile en question au moyen de l'acide chlorhydrique, on obtient de nouveau l'acide libre dont le sel de cuivre est identique à celui dont il a été question plus haut.

Les auteurs se proposent d'étudier de plus près l'acide α, α' -diméthylpyrroline- α -carbonique.

F. REVERDIN.

Sur la synthèse des bases pyridiques au moyen des aldéhydes de caractère saturé et de l'ammoniaque; A. E. TCHIT-CHISABINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1229-1253; 1905, fasc. 9). — Beaucoup d'aldéhydes chauffées avec NH_3 dans diverses conditions fournissent des bases qui sont des dérivés de la pyridine; mais il reste beaucoup d'obscurités dans la nature des réactions et dans la constitution des produits formés. Les bases pyridiques et hydroypyridiques obtenues paraissent être des produits de la condensation de 2, 3 ou 4 mol. d'aldéhyde avec 1 mol. de NH_3 ; toutefois, la confusion s'augmente du fait que divers auteurs, opérant dans des conditions différentes, indiquent pour les produits de condensation d'une même aldéhyde des compositions et des propriétés différentes. L'auteur a pu montrer que dans bien des cas ces divergences proviennent d'inexactitudes expérimentales, et que pour les aldéhydes de la série grasse RCH_2CHO (où $\text{R}=\text{H}$ ou $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$), la réaction générale est celle de la condensation de 3 mol. d'aldéhyde avec 1 mol. de NH_3 ; elle forme des bases pyridiques :



L'auteur a, entre autres résultats, obtenu les suivants :

1° Quand on chauffe l'aldéhyde acétique avec NH_3 en sol. alcoolique, il se forme, outre l'aldéhyde-collidine, une certaine quantité d' α -picoline, comme l'avaient déjà constaté Dürkopf et Schleugk ;

2° Par action de l'aldéhyde butyrique normale sur NH_3 , on obtient bien une base qui a la composition de la paradiconicine de Schiff, mais dont la structure est celle de la $\beta\beta$ -diéthyl- α -propylpyridine ;

3° La substance obtenue par Lioubavine, en 1873, dans l'action de l'aldéhyde isovalérique sur NH_3 , la valérythrine, contient dans sa moléc. 2H de moins que ne l'admettait Lioubavine; c'est une base pyridique, la $\beta\beta$ -diisopropyl- α -isobutylpyridine.

L'auteur a refait l'étude de cette base et lui a trouvé des propriétés parfois différentes de celles indiquées par Lioubavine.

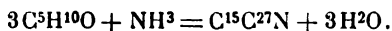
Extraite du picrate purifié par plusieurs crist. dans l'alcool (F. 133°), elle bout à 258-259° (corr.) sous 740 mm.; elle est très hygroscopique; l'analyse correspond beaucoup mieux à la composition $\text{C}^{13}\text{H}^{25}\text{N}$ qu'à $\text{C}^{15}\text{H}^{27}\text{N}$; $d_4^{20} = 0,8981$; $d_4^{20} = 0,8833$; c'est un liquide incolore, ne se solidifiant pas à -15° ; son odeur, faible à

la temp. ord., devient très vive quand on chauffe; elle ne rappelle pas celle de la pyridine, ni de la pipéridine ou de la conicine, mais plutôt celle des alcools supérieurs. Le chlorhydrate pur cristallise par un long séjour dans l'exsiccateur, les crist. fondent vers 82°.

Pour faire une étude plus complète de la valérythrine, on l'a traitée par Namét. en présence de l'alcool; on a obtenu un produit de réduction qu'on a extrait par l'éther et purifié par transformation en chlorhydrate. L'analyse de cette nouvelle base et de ses sels indique la comp. $C^{15}H^{31}N$, c'est l'*hexahydrovalérythrine*, appartenant à la série de la pipéridine. Liquide épais, à odeur faible des bases pipéridiques; Eb. 265°; $d_0^0 = 0,8694$; $d_0^{20} = 0,8556$. À l'air, elle absorbe rapidement CO_2 , s'épaissit, puis cristallise. C'est une base secondaire car NO^2H la transforme en un dérivé nitrosé. Elle donne un dérivé benzène-sulfonique qui est un liquide épais insol. dans les alcalis et qui, malgré l'absence de liaison éthylénique, décolore MnO^4K . L'hydrovalérythrine a. un pt d'éb. un peu supérieur à celui de la valérythrine. Les sels sont en général peu sol. dans l'eau.

L'oxydation de la valérythrine par MnO^4K dans diverses conditions détruit le noyau pyridique et ce n'est qu'en petites quantités qu'on obtient les acides résultant de l'oxydation des chaînes latérales; néanmoins, l'ensemble des résultats confirme la constitution indiquée.

Dans la réaction de l'aldéhyde isovalérique sur NH^3 , il se forme encore d'autres produits: la portion qui distille de 150° à 200° sous 25 mm. a d'abord été traitée par le chlorure de benzoyle et KOH pour séparer les amines primaires et secondaires, puis la valérythrine a été transformée en picrate insoluble; l'eau mère a laissé par évaporation un picrate sirupeux qu'on a décomposé par KOH et dont on a extrait la base par l'éther; la majeure partie de la substance distille à 170-175° sous 25 mm.; l'analyse de cette portion concorde avec la formule $C^{15}H^{27}N$ (c.-à-d. avec la composition attribuée par Lioubavine à la valérythrine). Cette substance se décompose lorsqu'on la distille sous la pression ordinaire en laissant un résidu à odeur d'oignon; on n'a pu la faire cristalliser, non plus que ses sels; c'est une base tertiaire qui donne avec l'iode de méthyle un composé non cristallisé ayant les propriétés des iodures ammoniques. La réaction qui la produit est



Par action de l'aldéhyde butyrique sur NH^3 , Schiff avait obtenu

la paraconicine $C^8H^{15}N$ et la paradiconicine à laquelle il attribue la formule $C^{16}H^{27}N$; mais les propriétés de cette dernière base paraissent incompatibles avec la formule indiquée, et il est probable que la substance n'était pas rigoureusement homogène. L'auteur a étudié de nouveau la réaction de l'aldéhyde butyrique sur la sol. alcoolique saturée de NH^3 ; le mélange a été chauffé à 150° pendant 54 heures; du produit, il a séparé une base $C^{12}H^{19}N$, formée par la condensation de 3 mol. d'aldéhyde avec 1 mol. de NH^3 ; le rend. est de 40 0/0 de la valeur théorique.

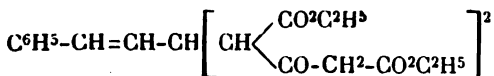
Huile incolore, à odeur aromatique assez semblable à celle de la valérythrine, mais rappelant aussi les bases pyridiques; Eb. $241-243^\circ$ (corr.) sous 745 mm.; $d_0=0,9141$; $d_{20}=0,9042$; sol. dans les acides étendus. Le chloroplatinate est une poudre amorphe qui devient cristalline; il fond à 167° en un liquide rouge.

Il est évident que la paradiconicine de Schiff (Eb. 209-215°) ne peut être la base $C^{16}H^{27}N$, c'est sans doute un mélange contenant $C^{12}H^{19}N$. — L'oxydation de $C^{12}H^{19}N$ par MnO^4K a donné de l'ac. $\alpha\beta$ -pyridinetricarbonique. — Ces résultats montrent l'analogie de structure de $C^{12}H^{19}N$ avec les bases obtenues au moyen des aldéhydes propionique et isovalérique et démontrent que cette base est l' α -propyl- $\beta\beta$ -diéthylpyridine.

A. CORVISY.

Sur la condensation de l'éther de l'acide acétone-dicarbonique avec les aldéhydes au moyen de l'ammoniaque et des amines; P. PÉTREKO-KRITSCHENKO et M. LEWIN (D. ch. G., t. 40, p. 2882 à 2885; 22.6.1907). — L'un des auteurs et Zoneff ont déjà montré que l'éther de l'acide acétone-dicarbonique condensé avec deux molécules de benzaldéhyde au moyen de l'ammoniaque donne des combinaisons γ -pipéridoniques. En cherchant à généraliser ces recherches avec d'autres aldéhydes, on a constaté que le caractère de la molécule de l'aldéhyde a une certaine influence sur la marche de la réaction. L'aldéhyde cinnamique et le furfurol, par ex., ne fournissent pas des combinaisons pipéridoniques, mais des dicétènes 1-5.

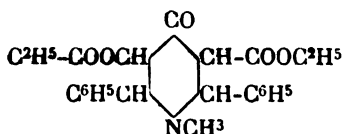
En condensant, par ex., deux molécules d'aldéhyde cinnamique avec 1 molécule d'éther de l'acide acétone-dicarbonique, à froid et en présence d'ammoniaque gazeuse et sèche, il se forme l'éther éthylique de l'acide cinnamylidène-bis-acétone-dicarbonique



en cristaux incolores, f. $132-133^\circ$, sol. dans l'alcool.

L'éther méthylique de l'acide furfurylidène-bis-acétone-dicarbonique, préparé d'une manière analogue avec le furfurol, fond à 162-175° en se décomposant; le rendement est mauvais.

En condensant l'éther de l'acide acétone-dicarbonique avec la benzaldéhyde en présence de méthylamine, les auteurs ont obtenu l'éther de l'acide *N*-méthyl- α,α' -diphénylpipéridone- β,β' -dicarbonique correspondant à la formule :



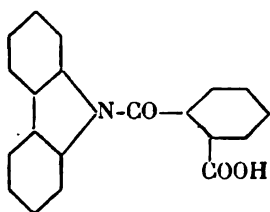
Cette formule a été prouvée en faisant la synthèse de la dite substance. Le composé en question fond après purification à 85-86°; il donne par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur sa solution dans le benzène un sel cristallisé, f. 195-200°, correspondant à la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{28}\text{O}^3\text{NCl}$. Par l'action de l'acide nitreux sur la base ci-dessus, il se forme avec un très bon rendement une *nitrosamine* en cristaux incolores f. 137-139°. La solution alcoolique de cette substance est colorée en rouge par le perchlorure de fer; elle donne d'une manière nette la réaction de Liebermann.

Les auteurs se proposent de revenir plus tard sur cette nitrosamine et sur les composés obtenus dans ces condensations.

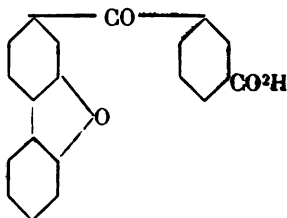
F. REVERDIN.

Condensation du carbazol et de l'oxyde de diphenylène avec l'anhydride phtalique ; R. STUMMER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 411-423 ; 31.5.1917). — 10 gr. d'anhydride phtalique pulvérisé, mélangé à un même poids de carbazol, sont traités par 15 gr. de chlorure d'aluminium après avoir été recouverts par 1 l. 1/2 de sulfure de carbone. Après avoir décanté l'excès de CS_2 , on traite comme d'habitude et on obtient 4 gr. d'un acide que l'on purifie par crist. dans l'alcool d'où il se dépose en tablettes rhombiques f. à 190°, après s'être ramolli à 150°. Quand on essaye de le faire crist. dans l'acide acétique bouillant, cet acide se dédouble en carbazol et anhydr. phtalique; il en est de même lorsqu'on le chauffe à son pt de fus. Ces propriétés montrent que l'on a affaire

à un acide *N*-carbonyl-carbazol *o*-benzoïque (I) :



(I).

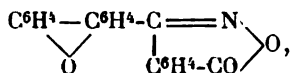


(II).

Son sel d'argent est amorphe et se déc. à 146°; l'éther méthyl-ique, qui résulte de l'action de CH_3I sur ce sel, forme de petits crist. f. à 194-201°; l'amide s'obtient en faisant agir sur l'acide le chlorure de thionyle et décomp. le chlorure formé par NH_3 ; cris-taux blancs f. à 235-238°.

L'acide diphenylène-oxyde-céto-*o*-benzoïque s'obtient en con-densant, dans les mêmes conditions que précédemment, l'oxyde de diphenylène avec l'anhydride phtalique. Il crist. en tablettes inco-lores f. à 208-210° et semble avoir la formule (II). Son sel d'ar-gent est amorphe; l'éther méthyl-ique crist., f. à 99-103°, et solu-ble en rouge dans l'acide sulfurique. En préparant l'éther méthy-lique par déc. du chlorure par l'alcool méthyl-ique, on obtient un produit f. à 72-105°, isomérique du précédent.

L'éthérification de l'acide par l'alcool méthyl-ique et l'acide sul-furique fournit le même éther que celui provenant du sel d'argent; il en est de même en traitant l'acide par PCl_3 , puis décomp. le chlo-rure par l'alcool méthyl-ique. L'amide f. à 115-118°. — Quand on chauffe l'acide avec du chlorhydr. d'hydroxylamine et de la potasse caustique, on obtient un anhydride d'oxime

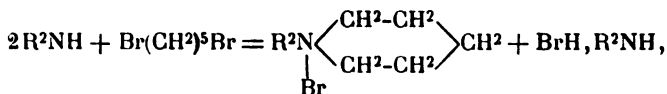


crist. en fines aiguilles f. à 203-206°; la phénylhydrazine fournit un anhydride de phénylhydrazone crist. en tablettes quadrangu-laires f. à 221-223°.

A. WAHL.

Sur la pipérazine et le pentane dihalogéné-1.5; J. von BRAUN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2935-2987; 22.6.1907). — Lorsqu'on fait réagir le dibromure de pentaméthylène $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$ ou l'iodeure, sur les bases secondaires R^2NH , la réaction se passe, à cause de la ten-

dance à la formation d'un noyau pipéridique, exclusivement d'après l'équation :



sans formation de dérivés bitertiaires de pentaméthylène-diamine.

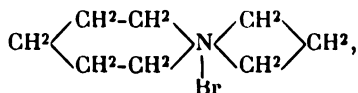
Le dibromopentane et la pipéridine fournissent le bromure de dipipéridinium.

La pipérazine $HN \begin{array}{c} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{array} NH$ se comporte de la même manière que la pipéridine, elle fournit en effet avec les dérivés dihalogénés-1.5 du pentane les mêmes combinaisons bis-quaternaires que l'on a pu jusqu'ici préparer seulement par l'action du bromure ou de l'iode d'éthylène sur l'éthylène-dipipéridine.

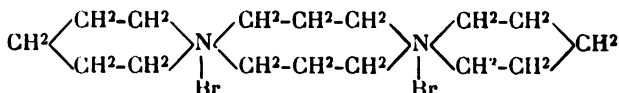
La réaction est particulièrement nette avec le diiodopentane, on obtient l'*iodure de diéthylène-dipipéridinium* qui fond vers 300° et qui a déjà été décrit par Aschan avec f. 295°. Quoique le dibromopentane réagisse plus lentement, l'auteur a cependant obtenu en chauffant longtemps les deux produits, le *bromure* correspondant qui donne un *picrate* caractéristique.

Cette observation pourrait permettre d'établir la constitution du produit de transformation de la γ -brompropylpipéridine $Br(CH_2)^3NC^5H^{10}$.

Gabriel et Colman sont d'avis que ce produit correspond à



tandis que Hörlein et Kneisel supposent qu'il s'agit d'une alcoylation bimoléculaire et que l'on arrive à un dérivé quaternaire de la bistriméthylène-imine.



Or, comme le dibromopentane doit évidemment réagir sur la bistriméthylène-imine de la même manière que sur la pipérazine, il n'y aurait pour trancher cette question qu'à examiner si le dit produit est identique ou non avec le produit de la réaction du dibromopentane sur la bistriméthylène imine; s'il était identique c'est la manière de voir de Hörlein et Kneisel qui serait exacte.

F. REVERDIN.

Réaction de transformation des composés organomagnésiens libres en composés oxoniques de Grignard-Baeyer et étude thermochimique de cette réaction; V. TCHÉLINTSEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1100-1112; 1905, fasc. 8). — L'auteur a entrepris l'étude thermo-chimique des étherates des composés organo-magnésiens de Grignard, étherates que Baeyer considère comme des combinaisons du type oxonique, afin d'obtenir des données pouvant servir à établir la constitution de ces corps.

Ayant préparé des halogénéalcoyles magnésiens exempts d'éther, il a observé que, mis en présence de l'éther, ces corps réagissent énergiquement et donnent des étherates identiques à ceux de Grignard; la chaleur dégagée (chaleur de formation des composés oxoniques de Grignard-Baeyer à partir de leurs composants immédiats) est au point de vue de la formule de Baeyer la somme de deux quantités : chaleur de décomp. de RMgX en MgR et X , et chaleur de combinaison de ces groupes avec O de l'éther par les deux valences supplémentaires de cet O .

Les valeurs trouvées ne peuvent donc pas être considérées comme l'expression rigoureuse du travail intérieur des valences supplémentaires, cependant elles doivent être étroitement liées à la transformation de O divalent en O quadrivalent.

Pour éviter l'altération par l'air, le composé magnésien était préparé dans le vase même où devait se faire la réaction sur l'éther; ce vase était muni d'un réfrigérant à reflux et on y chauffait au B.-M. dans une atmosphère de H le mélange de Mg en poudre, d'iodure alcoolique, de dissolvant (benzène ou benzine) et d'un peu de catalyseur (diméthylaniline). La réaction se fait mieux dans le benzène que dans la benzine ou l'hexane; avec CH_3I elle se fait difficilement, mais elle se fait très bien avec $\text{C}^2\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}^3\text{H}_7\text{I}$, $\text{C}^4\text{H}_9\text{I}(\text{iso})$ et $\text{C}^5\text{H}_{11}\text{I}(\text{iso})$. La chambre à réaction était ensuite placée dans le calorimètre; on y introduisait l'éther, dans la proport. de 4 mol. pour 1 mol. de MgRX , et l'on mesurait la chaleur dégagée en prenant toutes les précautions et faisant les corrections nécessaires. La quant. de chaleur Q dégagée dans la réaction $\text{RMgI} + (\text{C}^n\text{H}^n)^2\text{O} = (\text{C}^n\text{H}^n)\text{O}(\text{MgR})\text{I}$ est sensiblement la même pour les divers MgRI : 12,7 cal. pour $\text{C}^2\text{H}_5\text{MgI}$; 12,6 cal. pour $\text{C}^3\text{H}_7\text{MgI}$; 13,3 cal. pour $\text{C}^4\text{H}_9(\text{iso})\text{MgI}$; 12,5 cal. pour $\text{C}^5\text{H}_{11}(\text{iso})\text{MgI}$.

Ces chiffres montrent que l'union de l'éther aux iodoalcoyles magnésiens est accompagnée du dégagement d'une quant. assez grande d'énergie; ils expliquent jusqu'à un certain point pourquoi

Blaise et Grignard n'ont pas réussi à enlever l'éther aux étherates sans amener une décomposition plus complète de ceux-ci. Ces faits démontrent aussi que la réaction de Grignard est complexe et comprend d'abord la formation du dérivé organo-magnésien halogéné, puis la transformation de celui-ci en étherate.

Les étherates sont donc formés par l'union de composés bien définis capables d'exister libres; le dégagement de chaleur est celui qui caractérise les véritables combinaisons chimiques; il fournit un argument en faveur des formules de structure telles que celle proposée par Baeyer.

A. CORVISOY.

Sur les étherates des composés halogénés du magnésium (IV);
B. N. MENCHOUTKINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1161-1186; 1905, fasc. 9). — L'auteur étudie la solubilité dans l'eau des hydrates de $MgBr^2$ et de MgI^2 et la compare à la solubilité dans les alcools corresp. des composés de $MgBr^2$ et de MgI^2 avec les alcools, obtenus par action des alcools sur les étherates de $MgBr^2$ et de MgI^2 . Comme il serait trop long de résumer les nombreuses déterminations et mesures effectuées, je me bornerai à indiquer les résultats généraux de ce travail.

L'action d'une très petite quant. d'eau sur les étherates produit de nouveaux composés ayant respectivement les compositions



Par action d'une plus grande quant. d'eau, on obtient les hydrates $MgBr^2.6H^2O$ et $MgI^2.8H^2O$.

On a étudié : la solubilité dans l'eau de $MgBr^2.6H^2O$ depuis -5° jusqu'au point de fusion 164° ; la solubilité de $MgI^2.8H^2O$ depuis 0° jusqu'à la tempér. de décomposition 43° (la comp. du système est alors $MgI^2.8,38H^2O$), et de $MgI^2.6H^2O$, de 43° à 200° . Le pt de fusion de $MgI^2.8H^2O$ est $43^\circ,5$ et celui de décomp. de $MgI^2.6H^2O$ est un peu au-dessus de 200° .

Les courbes de solubilité des hydrates à $6H^2O$ dans l'eau et des composés avec les alcools méthylique et éthylique dans ces alcools présentent une marche analogue; toutefois la courbe de sol. de $MgBr^2.6C^4H^8O$ dans l'alcool méthylique est un peu particulière; elle ne se place pas entre les courbes de sol. de l'hydrate dans l'eau et de l'éthylate dans l'alcool éthylique.

A. CORVISOY.

Sur les étherates des composés halogénés du magnésium (V);
B. N. MENCHOUTKINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 37, p. 1186-1216; 1905, fasc. 9). — L'auteur décrit les propriétés de quelques

composés formés par MgBr^2 et MgI^2 avec des éthers-sels. Les mieux étudiés sont ceux de MgI^2 avec les éthers de l'ac. acétique. On les obtient par action sur le diéthérate de MgI^2 des acétates de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isobutyle et d'isoamyle. Presque toujours la réaction se fait de la même façon, avec plus ou moins d'intensité. L'éther-sel (un peu plus de 6 mol. par mol. d'éthérate) dissout d'abord l'éthérate et l'on a une liqueur homogène; mais bientôt celle-ci s'échauffe et il se dépose une combinaison de MgI^2 avec l'éther-sel, ou bien il se forme deux couches, la supérieure étant de l'oxyde d'éthyle presque pur et ne contenant que des traces de MgI^2 . Dans tous les cas, l'éther-oxyde s'enlève par distillation; il faut surtout éviter des traces d'humidité.

La couche inférieure ne cristallise pas toujours spontanément; il faut alors refroidir par de la glace ou par un mélange réfrigérant; en général, la tendance à la cristallisation est d'autant moindre que le poids moléc. de l'alcool de l'éther-sel est plus grand; ainsi les composés de MgI^2 avec les acétates d'isobutyle et d'isoamyle cristallisent difficilement.

Tous les composés de MgI^2 avec les éthers de l'ac. acétique ont même constitution: 6 mol. d'éther pour 1 mol. de MgI^2 . Ils sont très hygroscopiques, surtout $\text{MgI}^2 \cdot 6\text{CH}^3\text{COOCH}^3$, dont les cristaux tombent en déliquescence dès qu'ils sont au contact de l'air; l'eau décompose tous ces corps en mettant l'éther-sel en liberté; lorsqu'on les conserve, ils jaunissent au bout de peu de temps. Leurs points de fusion ne sont pas dans le même ordre que leurs poids moléc. :

$\text{MgI}^2 \cdot 6\text{CH}^3\text{COOCH}^3$ fond à 121° .

$\text{MgI}^2 \cdot 6\text{CH}^3\text{COOC}^2\text{H}^5$ fond à $78^\circ,5$.

$\text{MgI}^2 \cdot 6\text{CH}^3\text{COOC}^3\text{H}^7$ fond à 65° .

$\text{MgI}^2 \cdot 6\text{CH}^3\text{COO-iso-C}^4\text{H}^9$ fond à $87^\circ,5$.

$\text{MgI}^2 \cdot 6\text{CH}^3\text{COO-iso-C}^5\text{H}^{11}$ fond à 60° .

L'auteur a fait une étude minutieuse de la solubilité de ces composés dans les éthers-sels correspondants aux diverses températures; il est impossible d'en indiquer les résultats, qui sont consignés dans de nombreux tableaux et représentés par des courbes. On ne trouve pas de relation simple entre les poids moléc. des éthers acétiques et la solubilité des composés de MgI^2 avec ces éthers. L'humidité augmente énormément cette solubilité.

Les combinaisons de MgBr^2 avec les éthers acétiques cristallisent moins facilement que celles de MgI^2 ; on n'a pu faire cristalliser que celle de MgBr^2 avec l'acétate de méthyle, qui fond à 85° et dont la composition est $\text{MgBr}^2 \cdot 3\text{CH}^3\text{COOCH}^3$. La préparation

des composés de MgBr^2 est la même que pour MgI^2 ; on observe toujours un dégagement de chaleur.

Les composés de MgI^2 avec les éthers des divers acides de la série grasse ont été peu étudiés, car, à partir de l'ac. propionique, les éthers éthyliques ne donnent plus avec MgI^2 de composés cristallisés. On n'a bien étudié que $\text{MgI}^2 \cdot 6\text{HCOOC}^2\text{H}^5$, F. $70^\circ,5$. Ce corps se prépare comme il a été dit; mais la couche inférieure ne cristallise que si on la refroidit à 0° .

On a aussi obtenu les combinaisons de MgBr^2 et de MgI^2 avec les éthers de l'ac. benzoïque, dont quelques-unes cristallisent bien et d'autres ne cristallisent pas (les comp. de MgBr^2 et de MgI^2 avec $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{COO}iso\text{C}^5\text{H}^{11}$ et de MgI^2 avec $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{COO}iso\text{C}^4\text{H}^9$ ne cristallisent pas), bien qu'elles soient formées avec dégagement de chaleur. Ces corps ont les formules : $\text{MgBr}^2 + 2$ mol d'éther et $\text{MgI}^2 + 3$ mol. d'éther.

$\text{MgBr}^2 \cdot 2\text{C}^6\text{H}^5\text{COOC}^2\text{H}^5$ fond vers 110° .

$\text{MgBr}^2 \cdot 2\text{C}^6\text{H}^5\text{COOC}^4\text{H}^9$ fond vers 130° .

$\text{MgI}^2 \cdot 3\text{C}^6\text{H}^5\text{COOCH}^3$ fond à $115-117^\circ$.

$\text{MgI}^2 \cdot 3\text{C}^6\text{H}^5\text{COOC}^2\text{H}^5$ fond à 105° .

Avec l'éther éthylique de l'acide oxalique, MgBr^2 ne donne pas de comp. crist.; MgI^2 donne un produit mal défini.

Avec le malonate d'éthyle, on a obtenu :

$\text{MgBr}^2 \cdot 2\text{CH}^2(\text{COOC}^2\text{H}^5)^2$, F. 135° et $\text{MgI}^2 \cdot 4\text{CH}^2(\text{COOC}^2\text{H}^5)^2$, F. 115° .

L'acétylacétate d'éthyle a fourni le composé :

$\text{MgI}^2 \cdot 4\text{CH}^3\text{COCH}^2\text{-COOC}^2\text{H}^5$.

L'auteur continue ses recherches sur ce sujet. A. CORVISY.

Combinaisons moléculaires des bromure et iodure de magnésium avec les aldéhydes, les acétones et les acétals; Boris N. MENSCHUTKINE (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 26-33; 12.3.1907).

— L'aut. a étudié les combinaisons des sels halogénés de Mg avec la benzaldéhyde, l'acétone, l'hydrate de chloral et quelques acétals.

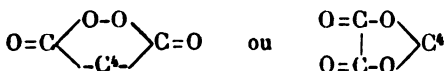
$3\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{COH} \cdot \text{MgBr}^2$. Lamelles, fondant à 159° . Solubilité dans la benzaldéhyde à 0° , 0,7 0/0; à 100° 3,4; à 140° 17,8; à 145° 37,5; à 148° 84,5 0/0. — $6\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{COH} \cdot \text{MgI}^2$. Analogue à la combinaison précédente. PF 139° . — $6\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{MgI}^2$. PF $106^\circ,5$; solubilité à 0° 4,9; à 70° 15,2; à 90° 59,2; à 100° 92,5. — $3\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{MgBr}^2$ PF 92° ; sol. à 0° 0,2; à 70° 2,0; à 80° 83,3. — $3\text{CCl}^3 \cdot \text{CH}(\text{OH})^2 \cdot \text{MgBr}^2$. — $2\text{CH}^2(\text{OCH}^3)^2 \cdot \text{MgBr}^2$. PF vers 112° ; solubilité à 0° 0,3; à 60° 0,6; à 100° 0,9; à 108° 90,8. — $2\text{CH}^2\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2 \cdot \text{MgI}^2$. PF 86° ; solubilité à 0° 0,15; à 60° 0,45; à 81° 95,5; à 83° 97,3. V. THOMAS.

CHIMIE GÉNÉRALE

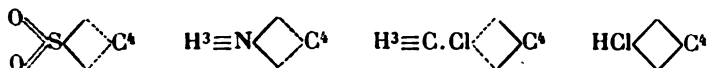
Sur la densité et l'état allotropique de certaines variétés de soufre. Remarques sur la détermination de la densité des corps en poudre fine; W. SPRING (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 357-372; 1907).

Contribution à la connaissance de l'absorption des gaz par le charbon; W. VAUBEL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 74, p. 232-236; 12.9.1906). — L'auteur désigne, sous le nom de *gravito-affinité*, la partie de l'affinité chimique dont l'activité dépend de la masse ou du poids de l'atome ou de la mol. considérés. La gravito-affinité est directement proportionnelle à la masse, cette proportionnalité étant démontrée par l'étude des chaleurs de dissociation et de réaction.

A l'aide du facteur de gravito-affinité (1.12) et de la détermination des chaleurs d'absorption, on observe que dans l'absorption de SO_2 , NH_3 , CH_3Cl , HCl , 1 mol.-gr. du gaz s'unit avec 4 at. de C, tandis que dans celle de CO_2 et de N_2O , 2 mol.-gr. du gaz s'unissent avec 4 at. de C. La mol. de carbone se compose donc dans les charbons de 4 at. ou d'un multiple de quatre. De plus l'absorption du gaz est limitée au nombre d'at. de C en présence. On peut représenter la fixation de CO_2 et de N_2O de la façon suivante :



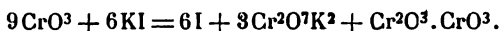
et celle des autres gaz par les formules :



F. MARCH.

Sur l'hydrogel $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$; P.-A. MEERBURG (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 31-39; 28.5.1907). — L'aut. a étudié la formation de l'hydrogel par action de CrO_3 sur les solutions de KI. Un dosage de l'iode précipité permet de se rendre compte de la marche de

l'oxydation. La réaction se passe très vraisemblablement comme l'indique l'équation :



A l'air humide, le produit retient environ 8,13 mol. H^2O ; séché 10 jours sur SO^4H^2 , il retient 4,46 mol. H^2O . Cette eau retenue est de l'eau d'absorption : elle s'élimine lentement sous l'influence de la chaleur ; mais le composé, plus ou moins déshydraté, est susceptible de s'hydrater à nouveau dans les conditions ordinaires.

A froid, l'hydrogel est très lentement décomposé par l'eau ; l'ac. sulfurique dilué, les alcalis le dissolvent très rapidement. Lorsque l'hydrogel a été séché à 100° , la dissolution est plus pénible.

V. THOMAS.

Sur l'isomorphisme des éléments ; G. TAMMANN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 446-456 ; 4.5.1907). — Mémoire théorique dans lequel l'auteur, s'appuyant sur ses travaux et sur ceux de ses collaborateurs, cherche à déterminer les conditions d'isomorphisme. L'isomorphisme de deux éléments peut se déduire de la faculté qu'ils possèdent de former des cristaux mixtes. En adoptant la classification de Staigmüller (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 28, p. 222 ; 1902), Tammann s'efforce de trouver la relation existant entre l'isomorphisme des éléments et leur place dans la classification.

D'une façon générale, les corps appartenant à un même groupe sont susceptibles de donner des cristaux mixtes, sans pouvoir par contre fournir de combinaison définie. Les combinaisons définies s'observent entre corps simples appartenant à des groupes éloignés de la classification : ces corps ne peuvent donner de cristaux mixtes. Cependant la faculté de donner des cristaux mixtes n'exclut pas la possibilité de l'existence de combinaisons, et vice versa. La formation de cristaux mixtes ne se produit, à de rares exceptions, qu'entre éléments paraissant avoir une constitution semblable.

Dans le cas d'éléments miscibles seulement dans certaines conditions (miscibilité partielle), l'élément à point de fusion le plus élevé dissout plus d'élément facilement fusible que l'élément fusible ne dissout de l'élément à point de fusion élevé ; il semble par suite que, dans le cas de formation des cristaux mixtes, la température de cristallisation a plus d'importance que l'analogie chimique.

V. THOMAS.

Révision du poids atomique du potassium. II. Analyse du bromure de potassium ; Th. Will. RICHARDS et Edw. MULLER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 423-445 ; 4.5.1907). — Le bromure employé dans les recherches est le sel de K ; on le prépare à l'état de pureté en partant du brome et de l'oxalate, ou bien en décomposant par la potasse pure le bromure d'ammonium. Un bon procédé pour avoir de la potasse pure consiste à électrolyser dans un vase en porcelaine une solution saturée d'oxalate ; on emploie une anode en platine et une cathode de mercure ; on opère à froid en présence de glace. L'amalgame obtenu est débarrassé de l'oxalate, entraîné par lavage, puis décomposé.

Les aut. ont trouvé :

$$\frac{\text{Ag}}{\text{KBr}} = \frac{100,000}{110,319}$$

d'où $\text{K} = 39,1143$ (en posant $\text{Ag} = 107,930$ et $\text{Br} = 79,953$)

$$\frac{\text{AgBr}}{\text{KBr}} = \frac{100,000}{63,373} \quad \text{d'où} \quad \text{K} = 39,1135.$$

Ces nombres concordent tout à fait avec ceux que Richards et Stahler ont déduits de l'analyse du chlorure d'argent. On peut admettre $\text{K} = 39,114$. Ils confirment indirectement la nouvelle valeur admise pour le poids atomique du chlore. V. THOMAS.

Sur la conductibilité électrique des alliages ; W. GUERTLER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 58-88 ; 28.5.1907). — II. *Relation entre la constitution et le coefficient de température de la conductibilité.* — Dans un travail récent (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 668), l'aut. a montré que la conductibilité des alliages binaires dans lesquels n'existait aucun cristal mixte était une fonction linéaire de leur concentration en volume ; par contre, les alliages à cristaux mixtes ont une conductibilité beaucoup plus faible que celle que l'on peut calculer d'après la règle des mélanges. L'aut. montre aujourd'hui, par quelques exemples, que le coefficient de température de la conductibilité pour des alliages ne renfermant pas de cristaux mixtes est le même que celui des métaux purs. La diminution de conductibilité P 0/0, pour une variation de temp. de 0 à 100°, est comprise entre 27 et 31. Inversement, on en déduit que, si le coefficient de temp. P est égal ou supérieur à 27 pour un alliage donné, celui-ci ne renferme pas de cristaux mixtes. Toutefois, les alliages magnétiques font exception à cette loi.

Les courbes des coefficients de températures des alliages

binaires formant une série ininterrompue de cristaux mixtes, s'éloignent notablement de la courbe théorique des composants. Ces courbes présentent un minimum. Ce point minimum appartient à une courbe à grand rayon de courbure et se trouve correspondre à une teneur sensiblement égale des métaux constituants. Il en résulte que l'addition d'une petite quantité de métal A à un second métal B susceptible de fournir avec lui des cristaux mixtes (AB) provoque un abaissement de conductibilité considérable, beaucoup plus élevé que celui que l'on observerait en effectuant la même addition aux cristaux mixtes (AB).

Lorsque la miscibilité, à l'état cristallisé, est limitée, on constate qu'aux deux compositions correspondant aux limites de saturation, la courbe des coefficients de température présente deux coudes. Entre ces deux coudes, la courbe de coeff. de temp. se confond sensiblement avec une droite, l'alliage se comportant comme un mélange de cristaux purs.

Quant aux alliages représentant des composés définis, ils possèdent une résistance spécifique particulière qui ne dépend plus des constituants. C'est le fait de la présence dans la molécule de différents atomes qui donne à l'alliage sa résistance.

V. THOMAS.

Note complémentaire sur la nouvelle forme de représentation des recherches de Van T'Hoff; Ernst JÄNECKE (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 318-321; 9.7.1907). — Mémoire théorique pour lequel nous renvoyons à l'original.

V. THOMAS.

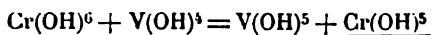
Contribution à la connaissance des processus de réduction et d'oxydation. I. Réduction de l'acide chromique; R. LUTHER et Th. F. RUTTER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 1-30; 28.5.1907). — Mémoire comprenant outre une partie théorique assez étendue l'étude cinétique de quelques réactions d'oxydation et de réduction. Les données assez nombreuses se rapportent aux réactions suivantes : 1° Ac. chromique et ac. iodhydrique; 2° ac. chromique et ac. iodhydrique en présence de sulfate de vanadyle; 3° ac. vanadique et iodure de K.

L'action des inducteurs et des accepteurs a été étudiée sur les mélanges suivants : 1° ac. chromique, ac. iodhydrique et sulfate de vanadyle $\text{SO}^*(\text{VO})$; 2° ac. chromique, ac. iodhydrique et sels vanadiques ou vanadeux; 3° ac. chromique, ac. iodhydrique et sulfate d'uranyle.

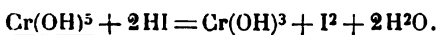
Les phénomènes observés peuvent être représentés comme l'ont

proposé Luther et Schelow (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 34, p. 1203; 1903) en admettant la formation d'un oxyde intermédiaire du chrome. Le schéma du processus de réaction serait le suivant :

1° Le corps actif (acteur) Cr(OH)^6 est réduit par l'inducteur V(OH)^4 , par exemple en un oxyde intermédiaire actif Cr(OH)^5 (dans certains cas peut-être Cr(OH)^4)

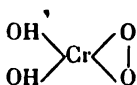


2° L'oxyde intermédiaire est réduit par l'accepteur en un oxyde stable. L'inducteur, dans cette deuxième phase, reste inaltéré.



Lorsqu'on opère en présence de sel vanadeux, le sel est transformé dans une première oxydation en sel vanadique.

L'acide chromique est un dérivé du chrome hexavalent. La formule de Manchot (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 36, p. 1364)



ne saurait donc être admise.

V. THOMAS.

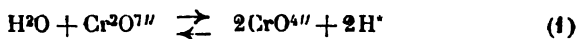
Etat des chromates et de l'acide chromique en solution aqueuse; Eugène SPITALSKI (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 265-314; 9.7.1907). — Long mémoire dont nous ne pouvons ici que résumer les conclusions :

Les résultats auxquels sont arrivés Abegg et Cox (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 36, p. 154) au cours de leurs travaux sur les chromates de mercure sont faux, car ils sont la conséquence d'une hypothèse inadmissible.

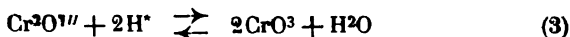
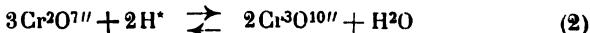
En mesurant la concentration en ions H de l'acide chromique libre et du chromate de K, en solutions de concentrations variées et renfermant soit l'acide libre, soit le chromate ou un mélange d'acide et de sel, l'auteur a pu montrer, faisant usage de la méthode signalée par Bredig et W. Frœnkel (*Zeit. f. electrochem.*, t. 2, p. 525 et *Zeit. phys. Chem.*, année 1907), que :

1° En solution diluée, l'ac. chromique libre existe sous forme d'acide dichromique, acide fort, dibasique dont les 2 ions H sont pratiquement dissociés électrolytiquement même pour une dilution très considérable. Cette formule $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{H}^2$ est du reste celle déjà proposée par Ostwald (*Zeit. phys. Chem.*, t. 2, p. 78). 2° Les solutions très étendues de bichromate de K contiennent pratiquement

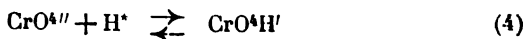
le sel neutre de cet acide $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_7\text{H}^2$. 3° Les solutions très étendues de chromate neutre se comportent vis-à-vis des solutions d'acide chromique à la façon des solutions alcalines en ce sens que l'ion CrO^{4-} est pratiquement complètement transformé en ion $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_7^{2-}$, avec consommation d'une quantité équivalente d'ion H^+ . 4° Les mélanges dilués de chromates dans lesquels l'acide chromique n'est pas en excès se comportent comme des mélanges d'acide bibasique fort totalement dissocié ($\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_7\text{H}^2$) et de son sel neutre (dichromate). 5° Les solutions concentrées de bichromate de K possèdent, au point de vue de leur caractère de neutralité des divergences remarquables : une solution à 0,1 mol. de $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_7\text{K}^2$ contient 0,00026 H^+ par litre, ce qui correspond à une dissociation de 0,13 0/0. Pour une dilution de 0,017 mol. $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_7\text{K}^2$ la dissociation n'est que de 0,28 0/0. 6° La décomposition par l'eau se produit, d'après l'équation



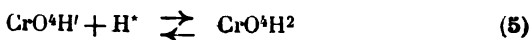
7° Rien n'autorise à admettre, dans ces dissolutions, la formation soit de polychromate, soit d'anhydride chromique suivant les réactions suivantes, par ex.



8° Par contre, en même temps que la réaction (1), prend vraisemblablement naissance la réaction (4)



En solutions concentrées, il se forme aussi probablement une petite quantité d'acide chromique :



9° La détermination des constantes d'équilibre des 2 réactions (1) et (4) a donné

$$k_1 = \frac{[\text{CrO}_4\text{H}^-]^2 \cdot (\text{H}^+)^2}{[\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_7^{2-}]} = 5,1 \times 10^{-12}$$

et

$$k_2 = \frac{[\text{CrO}_4\text{H}^-] \cdot \text{H}^+}{[\text{CrO}_4\text{H}_2]} = 2,7 \times 10^{-7}$$

Le travail comprend en outre la discussion des travaux les plus importants sur les solutions d'acide chromique et de chromates.

V. THOMAS.

Sur la formation de complexes dans les solutions d'acide molybdique; Hermann GROSSMANN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 40-44; 28.5.1907). — L'auteur critique quelques points du travail de Rimbach et Neizert (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 1236) et en particulier les conclusions relatives aux relations existant entre la conductibilité des solutions et l'existence de complexes dans ces solutions.

L'aut. estime que, toutes les fois que l'on n'observe ni accroissement, ni diminution de la conductibilité, on doit, comme l'ont du reste indiqué eux-mêmes Rimbach et Neizert, s'adresser à d'autres méthodes chimiques ou physiques pour trancher la question de la formation de complexes; la non-concordance entre la conductibilité expérimentale et celle trouvée d'après la théorie des solutions isohydriques ne démontre pas cette formation. La détermination des solubilités semble devoir résoudre beaucoup plus sûrement le problème.

V. THOMAS.

Sur le changement de coloration des solutions de chlorures de cobalt et de cuivre; Alfred BENRATH (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 328-332; 9.7.1907). — Les changements de coloration qu'éprouvent les solutions de chlorure de cobalt et de chlorure de cuivre ne sont pas le résultat de la formation d'ions complexes, mais sont dus à la formation d'hydrates divers, ces hydrates pouvant se former aussi bien en présence d'eau pure qu'en présence des solutions de chlorures.

Par contre les chlorures qui empêchent les variations de coloration sont ceux qui forment avec CoCl_2 et CuCl_2 des sels doubles. Les alcools fournissent des alcoolates et les variations de coloration observées en présence d'alcool, peuvent être attribuées à l'existence de plusieurs alcoolates.

V. THOMAS.

Procédés employés pour le dosage de l'hydrolyse; A. NAUMANN et A. RUCKER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 74, p. 209-217; 12.9.1906). — Résumé des différentes méthodes précédemment décrites pour la détermination qualitative et quantitative de l'hydrolyse.

F. MARCH.

Procédé de distillation pour le dosage de l'hydrolyse; A. NAUMANN et W. MULLER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 74, p. 218-221; 2.9.1906). — Ce procédé consiste à fractionner dans un appareil décrit avec détails dans le mémoire original, une sol. aq., de phénol ou de phénate de sodium par ex., de concentration

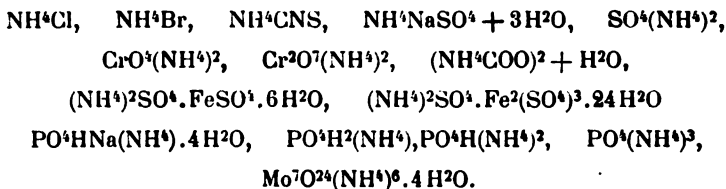
connue. Pendant l'opération, on maintient le vol. de la sol. constant par addition d'eau. On a déterminé par titrage la proportion de phénol entraîné dans un certain vol., 100 ou 25 cc. de distillat.

F. MARCH.

Hydrolyse du phénate de sodium; A. NAUMANN, W. MULLER et E. LANTELME (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 65-87; 31.1.1907). — Résultats fournis par l'hydrolyse du phénate de sodium à l'aide de la méthode précédente.

F. MARCH.

Hydrolyse des sels ammoniacaux; A. NAUMANN et A. RUCKER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 74, p. 249-275; 29.9.1906). — Les auteurs ont étudié l'hydrolyse des sels ammoniacaux suivants :



Le calcul de cette hydrolyse a été effectué à l'aide du pt d'ébull. de leur sol. aq. et par le dosage de la quantité de NH^3 passée dans leur distillation. Il se trouve résumé dans de nombreux tableaux.

F. MARCH.

Sur la précipitation des émulsions d'argile; Hugo HERMANN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 413-418; 4.5.1907). — Lorsqu'on agite de l'argile avec une solution concentrée d'un électrolyte et qu'on abandonne le mélange au repos, l'argile se sépare à la surface de l'eau. On obtient une surface de séparation plane qui se déplace lentement de haut en bas.

Cette séparation en couche ne se produit complètement qu'avec une teneur en argile appropriée (5 à 80/0) et une concentration en électrolyte assez élevée.

L'aut. a cherché à déterminer la vitesse avec laquelle la surface de séparation se déplace. Les expériences montrent qu'il se produit dès le début un certain retard, après laquelle mouvement est régulier. Le mouvement est sensiblement ralenti par élévation de température. L'explication du phénomène est à donner.

V. THOMAS.

Etude sur la radioactivité des sources thermales de Wiesbaden ; Ferd. HENRICH (*Mon. f. Ch.*, t. 27, p. 1259-1264 ; 31.12.1906).

— L'auteur, poursuivant ses recherches sur les eaux de sources, du Kochbrunnen, Schutzenhof, Adlerquelle (*Bull.*, t. 34, p. 965) a trouvé que la composition des gaz émis par ces sources n'a pas varié sensiblement depuis 2 ans. Ces gaz sont radioactifs et cette propriété est due à l'émanation du radium ; on aurait donc dû trouver dans ces gaz de l'hélium provenant de la transf. de cette émanation. Jusqu'ici, on n'avait pu le déceler ; ce n'est qu'en utilisant la propriété que possède le charbon, à basse temp., d'absorber les gaz, qu'on a pu le trouver. Dewar a montré que le charbon provenant de la calcin. des écorces de noix de coco possède le pouvoir absorbant le plus élevé ; ce pouvoir absorbant n'est pas identique pour tous les gaz et c'est l'hélium qui est le moins absorbable.

On pourra donc enrichir en hélium ces gaz en faisant absorber les produits qui l'accompagnent. Dans ces cond., l'auteur a pu voir nettement le spectre de l'hélium.

L'étude de la radioactivité de l'eau elle-même a montré que c'est la source du Schutzenhof qui est la plus active, puis vient celle du Kochbrunnen et enfin l'Adlerquelle. A. WAHL.

Le noyau benzénique, sa faculté de réaction et la valence de ses substituants et du carbone ; J. OBERMILLER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 1-61 ; 11.1.1907).

Sur l'influence de la liaison cyclique sur la faculté de réaction ; P. PETRENKO-KRITSCHENKO (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 61-64 ; 11.1.1907). F. MARCH.

Cinétique de la formation d'éther par les dialcoylsulfates et l'alcool absolu ; P. KREMANN (*Mon. f. Ch.*, t. 27, p. 1265-1273 ; 31.12.1906).

CHIMIE MINÉRALE

Sur le point de solidification et la densité du phosphore blanc ; J. BOESEKEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 289-292 ; 1907). — Le ph. solide, purifié sous une couche d'eau, quoique séché qq. jours dans le vide, retient toujours de l'eau. On ne peut éliminer cette

dernière que par un chauffage prolongé du P. liq. à 80°. Il se solidifie après cette opér., à 44°77, tandis que sous une couche d'eau, on trouve 44°14. La dens. déterminée en le suspendant dans un mélange de SO^4H^2 ($D=1,805$) et de SO^4H^2 ($D=1,86$) a été trouvée égale à 1,831 pour P sec et 1,824 pour P solidifié sous H^2O .

M. SOMMELET.

**Sur le polymorphisme du bichromate de rubidium ; W. STOR-
TENBEKER** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 240-247; 1907).

Sur les borates ; M. DUKELSKI (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 45-49; 28.5.1907). — IV. *Etude des borates de lithine*. L'étude du système $\text{Li}^2\text{O} + \text{B}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$ à 30° met en évidence la formation des borates $\text{Li}^2\text{O} \cdot \text{B}^2\text{O}^3 \cdot 16\text{H}^2\text{O}$ — $\text{Li}^2\text{O} \cdot 2\text{B}^2\text{O}^3$ — $\text{Li}^2\text{O} \cdot 5\text{B}^2\text{O}^3 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. Le diborate paraît être amorphe et susceptible de fournir des solutions colloïdales. Au cours de ses recherches, l'aut. a pu mettre également en évidence l'existence d'un hydrate de lithine de formule $\text{LiOH} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

V. THOMAS.

Contribution à l'étude des sulfates acides. II. Sulfate acide mixte de sodium et de calcium ; J. D'ANS (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 419-422 ; 4.5.1907). — Si dans une solution de SO^4Ca saturée dans SO^4H^2 , on ajoute, à temp. ordinaire, de la glauberite, et qu'on dilue avec SO^4H^2 au 1/10, il se dépose, après quelques jours de la glauberite et des aiguilles biréfringentes groupées en touffes. En abandonnant plus longtemps, on constate la transformation totale des crist. de glauberite en aiguilles. L'eau décompose immédiatement ces aiguilles avec formation de gypse.

La composition de ces aiguilles n'est pas constante : la teneur en sulfate de chaux est d'autant plus faible que la teneur en acide sulfurique est plus élevée. On se trouve en présence d'un mélange isomorphe correspondant vraisemblablement à la formule empirique $x(\text{SO}^4)^6\text{Na}^6\text{Ca}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O} + (\text{SO}^4)^2\text{HNa}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$, formule dans laquelle x reste compris entre 3 et 1,6.

V. THOMAS.

Action des hautes températures sur le spath pesant ; F.-O. DÖLTZ et W. MOSLOWITSCH (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 146-148; 28.5.1907). — Les essais ont porté sur le sulfate de baryte de la maison Kahlbaum et sur le sulfate préparé soit par $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{BaCl}^2$ soit par $\text{Ba}(\text{OH})^2 + \text{SO}^4\text{Am}^2$.

Le produit de Kahlbaum ne change pas de poids, à 1200° ; toutefois sa teinte vire légèrement au jaune, indice d'une légère alté-

ration. A 1404° , il ne fond pas, mais forme avec la nacelle une sorte de glaçure bleu verdâtre. A 1453° , il fond en un émail blanc taché en certains points de parcelles légèrement rougeâtres.

Le sel préparé par $\text{SO}^{\circ}\text{H}^{\circ} + \text{BaCl}^{\circ}$ commence à perdre de son poids (0,12 0/0) par chauffage prolongé à 1300° . La fusion se produit entre $1404-1450^{\circ}$, on obtient un émail blanc ; à cette température le platine est attaqué.

Le sel préparé par la dernière méthode, le plus pur de tous, fond à l'air à 1580° et perd environ 9 0/0 de son poids.

V. THOMAS.

Sur l'acétate de glucinium ; Hermann STEINMETZ (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 217-222 ; 17.6.1907). — L'acétate décrit par Urbain et Lacombe (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 28, p. 125 ; 1902) $\text{Be}^{\circ}\text{O}(\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{O}^{\circ})^{\circ}$ se dépose de ses dissol. dans les solvants organiques en octaédres bien formés optiquement isotropes. Par sublimation il se transforme en prismes ou lamelles fortement biréfringentes et présentant vraisemblablement la symétrie rhombique. A temp. ordinaire, la forme biréfringente est la forme instable : elle se transforme très lentement en la forme cubique.

Les solutions de l'acétate octaédrique dans des milieux organiques, présentent une certaine tendance à former des complexes. Avec la pyridine, on obtient un produit d'addition, de formule $\text{Be}^{\circ}\text{O}(\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{O}^{\circ})^{\circ}$. 3Py, perdant facilement de la pyridine à l'air même à temp. ordinaire. L'ammoniaque fournit vraisemblablement un produit d'addition de même nature.

Par traitement à l'anhydride acétique vers 140° , on réussit à transformer partiellement l'acétate d'Urbain et Lacombe en lamelles biréfringentes de formule $\text{Be}(\text{CH}^{\circ}\text{CO}^{\circ})^{\circ}$. Ce nouveau sel est pratiquement insol. à temp. ordinaire dans l'eau, l'acide acétique, les alcools, l'éther, le chloroforme et les carbures d'hydrogène. Il fond à $T > 300^{\circ}$ avec décomposition. De la masse brune se séparent de grands crist. fus. à 284° et se comportant au point de vue optique à la façon de $\text{Be}^{\circ}\text{Ac}^{\circ}\text{O}$. Par ébullition avec l'ac. acétique, on observe également la formation de $\text{Be}^{\circ}\text{Ac}^{\circ}\text{O}$. L'eau réagit d'une façon plus complexe. L'alcool conduit encore au sel $\text{Be}^{\circ}\text{Ac}^{\circ}\text{O}$. La pyridine, l'ammoniaque ne donnent pas de combinaisons avec l'acétate $\text{Be}(\text{CH}^{\circ}\text{CO}^{\circ})^{\circ}$. Chauffé à 120° , avec de la pyridine, cet acétate donne $\text{Be}^{\circ}(\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{O}^{\circ})^{\circ}\text{O} + 3\text{Py}$.

Malgré quelques propriétés qui donnent au sel d'Urbain et Lacombe l'allure d'un sel basique, l'auteur pense que l'hypothèse d'envisager ce composé, à la façon de Glassmann (*Bull. Soc. chim.*

(4), t. 2, p. 693), comme le sel normal d'un anhydride de l'ac. hexaorthoacétique est encore la plus acceptable. V. THOMAS.

Sur le sulfate de zirconium; O. HAUSER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 196-212; 17.6.1907). Voir *Bull. Soc. chim.* (3), t. 36, p. 896. — III. *Solubilité du sulfate de zirconium dans l'acide sulfurique.* — Si l'on dissout $(\text{SO}_4)_2\text{Zr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide de concentration de plus en plus grande, l'on constate que la solubilité décroît d'abord d'une façon régulière, augmente ensuite, atteint un maximum pour une concentration de 61,4 0/0 de SO_4H_2 et décroît à nouveau pour une concentration d'acide plus grande. Pour une concentr. en acide $< 61,4$ 0/0, les solutions laissent déposer le tétrahydrate; pour des concentrations $> 61,4$ 0/0, les solutions laissent déposer un sulfate acide $(\text{SO}_4)_2\text{Zr}$, SO_4H_2 , $3\text{H}_2\text{O}$ en belles aiguilles bien faciles à distinguer du tétrahydrate, et très hygrométriques. Ce sulfate acide perd $2\text{H}_2\text{O}$ par traitement à l'acide sulfurique de $D = 1.84$. Le monohydrate est encore plus hygroscopique que le sel à $3\text{H}_2\text{O}$. $D = 2.05$ environ. La plupart des expériences ont été faites à $39^\circ 5$.

IV. *Action de la chaleur sur les solutions concentrées de sulfate : sulfate basique* $2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — Lorsqu'on soumet à l'ébullition des sol. conc. de sulfate, on constate que le point d'éb. s'abaisse d'une façon très nette : cet abaissement du point d'éb. doit être attribué à la form. d'un sel basique $2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ qui se dépose des solutions très concentrées à l'état cristallisé. Desséché à 300° dans un courant d'air, l'hydrate perd ses 5 mol. d'eau. Cet anhydride $2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3$ paraît également prendre naissance en chauffant en présence de vapeur d'eau, le sulfate neutre pendant longtemps entre 200 - 300° . Le sulfate basique à $5\text{H}_2\text{O}$ est un peu soluble dans l'eau en donnant une liqueur acide. $D_{19} = 2,834$. Abandonné longtemps au contact de l'eau, il donne $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

V. *Action de l'hydrate de zircone sur les solutions de sulfate et sur le soi-disant composé* $\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4$. — La quantité d'hydrate de zircone susceptible de se dissoudre dans les solutions de sulfate dépend beaucoup de l'état de cet hydrate. Des solutions ainsi obtenues, on ne peut obtenir, par évaporation, le soi-disant sel cristallisé $\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4$; mais tous les électrolytes en solutions concentrées en précipitent l'hydrate de zircone à l'état d'hydrogel; on se trouve simplement en présence de solutions colloïdales. Des solutions saturées de ZrO_2 hydraté et filtrées, abandonnent après un certain temps, le sel basique $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

V. THOMAS.

Sur l'azoture d'aluminium; Fr. FICHTER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 322-327; 9.7.1907). — L'auteur a pu réaliser la combinaison de Al à l'azote par simple chauffage du métal à l'air. On mélange dans un creuset recouvert, 32^{gr} de bronze d'aluminium et 1^{gr}.5 de noir de fumée, et l'on chauffe à haute température. On découvre alors le creuset : on peut observer une flamme qui parcourt toute la surface du métal. Après réaction, la partie supérieure du creuset est recouverte de petites aiguilles d'alumine au-dessous desquelles se trouve une masse cristalline d'un bleu grisâtre très riche en azoture.

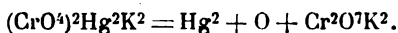
On peut obtenir l'azoture dans un état de pureté beaucoup plus grand en effectuant la combinaison directe dans un tube de nickel. On chauffe Al dans un courant d'azote à 720-740°. La réaction est exothermique et commence au-dessous du point de fusion du métal. L'azoture enveloppe le métal et le préserve de l'action ultérieure de l'azote ; si l'on prend, après réaction, la précaution de pulvériser le produit brut obtenu et de continuer l'action de l'azote, on a un produit pur, ou tout au moins ne renfermant comme impuretés que celles existant dans l'aluminium employé. L'azoture correspond à la formule AlN (Al, trouvé : 64,54. Calc. : 65.92. — N, trouvé : 33.13. Calc. : 34.08). C'est une poudre gris bleuâtre sans apparence cristalline, lentement décomp. à l'air humide. L'oxygène le décompose : on obtient Al²O³ et l'azote se dégage. Des tentatives de combustion ont permis de se faire une idée de la chaleur de formation de ce composé : environ 27°369, mais ce chiffre est trop fort, car une partie de l'azoture résiste toujours à la combustion.

V. THOMAS.

Sur les chromates doubles normaux de potassium; Max GRÖGER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 185-195; 17.6.1907). — Dans des communications antérieures, l'auteur a montré que par précipitation de solutions de MnCl², CoCl² et NiCl² au moyen d'un grand excès de chromate de K en sol. concentrée, il se formait tout d'abord un chromate basique, qui, abandonné au contact de l'eau-mère, se transformait ultérieurement en un chromate double potassique normal (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 36, p. 167; (4), t. 2, p. 422 et 674). Les exp. ont été poursuivies avec d'autres solutions métalliques.

Sel de Ba. Après 8 jours, le précipité correspond à la formule CrO⁴Ba + 1,174 CrO⁴K². Est-ce (CrO⁴)²K²Ba retenant mécaniquement 0,174 mol. CrO⁴K² (absorption)? C'est probable. — **Sel de Sr.** Poudre jaune de formule SrK²(CrO⁴)². Toutefois l'analyse y révèle un léger excès de chromate de K (0,028 0/0 mol.). — **Sel de Ca.**

Aiguilles solubles dans l'eau froide sans décomposition, de formule $(\text{CrO}^+)^2\text{CaK}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — *Sel de Mg*. Prismes jaune clair, déjà signalé; formule $(\text{CrO}^+)^2\text{MgK}^2.2\text{H}^2\text{O}$. — *Sel de Zn*. L'expérience indique la formation de deux sels différents; l'un est en prismes d'un jaune clair, très vraisemblablement $\text{ZnK}^2(\text{CrO}^+)^2.2\text{H}^2\text{O}$; l'autre est un sel basique. L'eau bouillante les décompose et donne un sel de zinc, correspond. à la formule $\text{Zn}^+(\text{OH})^-\text{CrO}^+$. — *Sel de Cd*. Poudre cristalline homogène de formule $\text{CdK}^2(\text{CrO}^+)^2.2\text{H}^2\text{O}$. L'eau le décompose en donnant un chromate basique de Cd. — *Sel d'Ag*. Le composé obtenu correspondrait à une formule à proportions complexes $5\text{CrO}^+\text{Ag}^2 + 2\text{CrO}^+\text{K}^2$. L'aut. pense que ce composé n'est pas défini, mais représente bien plus vraisemblablement des cristaux mixtes de chromates d'Ag et de K. — *Sel de Hg*. Lamelles de formule $(\text{CrO}^+)^2\text{Hg}^2\text{K}^2$ ressemblant, à l'état humide, à de l'or mussif. Le composé retient, par absorption 0^m01,12 de CrO^+K^2 . Chauffé, le sel se décompose, d'après l'équation



Sel de Pb. Correspondrait à $(\text{CrO}^+)^2\text{PbK}^2$ avec 0,278 mol. de CrO^+K^2 d'absorption. Lorsqu'au lieu d'acétate, on emploie pour la préparation du nitrate de plomb, le précipité est constitué par un mélange de $(\text{CrO}^+)^2\text{PbK}^2$ avec le nitrate basique $\text{Pb}^2(\text{OH})^2(\text{NO}^3)^2$.

Les essais effectués avec FeCl^3 , CuCl^2 , HgCl^2 , $\text{Hg}(\text{NO}^3)^2$, AlCl^3 , FeCl^3 , $(\text{NO}^3)^3\text{Bi}$ n'ont pas conduit à la formation de sels doubles, mais seulement à des mélanges de bichromate de K et de chromate basique des métaux employés.

À la fin de son travail, l'aut. indique les méthodes analytiques employées.

V. THOMAS.

Sur les combinaisons des molybdates avec les sulfates;
R. F. WEINLAND et Hugo KÜHL (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 259-264; 17.6.1907). — L'acide sulfurique précipite des sol. de molybdate d'am., de l'acide molybdique. Le précipité se dissout dans un excès d'acide. Par abandon des solutions ainsi obtenues sur SO^4H^2 , on obtient des cristaux de formule



Ce sel se présente sous forme d'agrégat de petites aiguilles incolores. Dans les mêmes conditions, le molybdate de K conduit au composé $3\text{SO}^3.2\text{MoO}^3.\text{K}^2\text{O} + 6\text{H}^2\text{O}$.

Si, dans la préparation du sel d'am., on emploie moins de 5 cu plus de 8 mol. de SO^4H^2 pour 1 mol. de molybdate, on obtient des

corps différents, de formules si complexes que l'on est en droit de les considérer comme des mélanges.

Par contre, en dissolvant du sulfate de molybdène SO^4MoO^3 dans des sol. concentrées de sulfates de K ou d'Am., on obtient d'autres sels doubles bien définis. Des mélanges saturés en sel alcalin et renfermant pour 1 mol. de SO^4K^2 , 1 mol. de SO^4MoO^3 , fournissent un sel de formule $\text{SO}^3.2\text{MoO}^3.\text{K}^2\text{O}.6\text{H}^2\text{O}$. Avec une proportion double de SO^4MoO^3 , on obtient encore le même sel, mais cristallisé seulement avec $2\text{H}^2\text{O}$. Des solutions de SO^4Am^2 , on peut retirer dans des conditions analogues



Les sels de K sont en petites aiguilles soyeuses incolores, bleuissant à l'air.

V. THOMAS.

Recherches sur les combinaisons halogénées du molybdène et du tungstène. III; Arthur ROSENHEIM (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 97-103; 28.5.1907). — *Cyanure du molybdène pentavalent.* — Dans une communication précédente, l'aut. a montré (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 20; 1906) que par l'action du cyanure de K sur le composé $\text{Mo}(\text{OH})^2(\text{SCN})^3.2\text{Py}$, on obtenait un cyanure double très stable auquel il attribuait la formule $\text{K}^2\text{Mo}(\text{OH})^2(\text{CN})^6$. Ce composé est identique par toutes ses propriétés au composé $\text{MoK}^4(\text{CN})^6 + 2\text{H}^2\text{O}$ signalé par Chilesotti (*Rivista Tecnica*, t. 4, p. 7, 1904).

Ce composé, obtenu en grande quantité par l'action de l'acide sulfocyanique sur l'acide molybdique, addition de pyridine et ébullition de la comb. pyridique formée avec KCy représente bien en réalité un dérivé du Mo pentavalent et non un dérivé du Mo tétravalent. Il correspond à la formule $\text{K}^4\text{Mo}(\text{CN})^6.2\text{H}^2\text{O}$ ou à la formule double $\text{K}^8\text{Mo}^2(\text{CN})^{12}.4\text{H}^2\text{O}$. La détermination de la conductibilité milite en faveur de la formule simple. La méthode cryoscopique ne fournit aucune donnée intéressante.

Ce composé, jaune, est très complexe; sa stabilité vis-à-vis des acides et vis-à-vis des bases est remarquable. L'ébull. avec SO^4H^2 est nécessaire pour le décomposer. Le sel de K donne avec les solutions de sels métalliques (à l'exception des sels alcalino-terreux) des précipités amorphes qui, abandonnés au sein de la solution où il se sont formés, cristallisent très bien. Le sel de zinc et celui de cadmium $\text{Cd}^2\text{Mo}(\text{CN})^6.8\text{H}^2\text{O}$ sont en aiguilles jaunes; celui de Ni en aiguilles jaunes verdâtres, celui de cobalt en aig. jaune rougeâtre. Par contre le sel de Cu et celui d'Ag sont amorphes, le

premier d'un brun violacé, le second légèrement jaunâtre. Beaucoup d'entre ces sels, insolubles dans l'eau, se dissolvent dans NH_3 conc. et bouillante en donnant des dérivés aminés. Le sel de Ni donne 2 dérivés ammoniacaux de couleur bleu-gris; les sels de cobalt hexa-amine donnent des cyanures complexes en aiguilles jaunes. Le sel de cadmium donne $\text{Cd}^2(\text{NH}_3)_4\text{Mo}(\text{CN})^8, 2\text{H}_2\text{O}$ en aig. jaune d'œuf foncé, le sel de cuivre $\text{Cu}^2(\text{NH}_3)_4\text{Mo}(\text{CN})^8, 7\text{H}_2\text{O}$ en aiguilles vert foncé. Le sel de thallium est anhydre $\text{Tl}^1\text{Mo}(\text{CN})^8$; il se présente en longues aiguilles jaune-rougeâtre. Comme il est hors de doute que tous ces sels renferment Mo pentavalent, il semble que la seule manière d'exprimer ce fait consiste dans l'emploi de la formule générale double $\text{M}^3\text{Mo}_v^2(\text{CN})^{16} + \text{aq}$.

Les déterminations cristallographiques faites par Groth ont donné :

Sel de K. Prismes rhombiques bipyramidés :

$$a : b : c = 0,7028 : 1 : 0,3711; \quad m : a = 35^\circ 6'; \quad \gamma : a = 62^\circ 10'.$$

Sel de Tl. Prismes monocliniques :

$$a : b : c : 2,1898 : 1 : 0,7970; \quad \beta = 97^\circ 53'.$$

V. THOMAS.

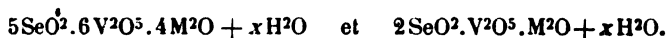
Sur les combinaisons sélénées du vanadium; Wilhelm PRANDTL et Fritz LUSTIG (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 393-412; 4.5.1097). — L'aut. décrit un très grand nombre de combinaisons.

I. *Acide* $4\text{SeO}^2, 3\text{V}^2\text{O}^5, 4\text{H}^2\text{O} + \text{aq}$. — Cet acide se forme, entre autres, par dissolution de l'acide sélénieux et de l'anhydride vanadique dans l'eau à chaud. Par refroidissement, on a une bouillie de cristaux renfermant un excès de SeO^2 et qui, après purification, correspondent à la formule $(4\text{SeO}^2, 3\text{V}^2\text{O}^5, 4\text{H}^2\text{O}) + 6\text{H}_2\text{O}$. Le même hydrate s'obtient encore par réduction, au moyen de HCl de l'acide vanadi-sélénique. — Les aut. ont obtenu également un hydrate à $10\text{H}_2\text{O}$ et un hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$.

II. *Vanadisélénites*. — L'acide précédent se dissout dans les alcalis caustiques. En présence d'un excès d'alcali, on obtient une liqueur incolore d'où se dépose un mélange de vanadate et de sélénite alcalin. Si on emploie une quantité d'alcali trop faible pour obtenir la neutralisation de la liqueur, ou si l'on acidifie les solutions alcalines incolores par $\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$, on obtient, après concentr., des liqueurs colorées du jaune-orangé au rouge jaune foncé. De ces solutions se déposent deux sortes de cristaux : les uns, ce sont les

plus abondants, sont d'un rouge foncé, les autres de couleur jaune soufre.

Les cristaux rouges renferment SeO_2 et V_2O_5 dans le rapport $\frac{5\text{SeO}_2}{6\text{V}_2\text{O}_5}$, les cristaux jaunes dans le rapport $\frac{2\text{SeO}_2}{\text{V}_2\text{O}_5}$. Les sels correspondants ont pour formules



M = un atome de métal alcalin.

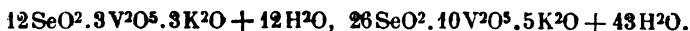
Sel d'Am. rouge. Cristallise avec $13\text{H}_2\text{O}$. Gros cristaux biréfringents d'un rouge noirâtre, assez solubles dans l'eau. Les solutions s'altèrent lentement à temp. ordinaire, beaucoup plus rapidement à chaud. Elles laissent déposer un précipité soyeux brun foncé : c'est du trivanadate $3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Am}^2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Chauffé à 100° , le sel perd $12\text{H}_2\text{O}$ qu'il reprend à l'air humide. La dernière mol. d'eau ne s'élimine qu'à 150° en même temps que se produit une légère décomposition. — *Sel de K rouge.* Cristallise avec $13\text{H}_2\text{O}$; analogue au précédent. Cependant ce sel ne se produit pas par l'action de $\text{CH}_3\text{CO}^2\text{H}$ sur une solution renfermant un mélange de vanadate et de sélénite de K : le sel qui cristallise est le divanadate $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. — *Sel de Li rouge.* Il cristallise avec $30\text{H}_2\text{O}$. Dans le vide, il perd $22\text{H}_2\text{O}$; sur SO^4H^2 , $26\text{H}_2\text{O}$. — *Sel double (Ag-NH⁴) rouge.* Les aut. l'ont obtenu cristallisé avec 12, 16 et $22\text{H}_2\text{O}$. — *Sel de Na rouge.* Cristallise avec $20\text{H}_2\text{O}$. Par décomposition au contact de l'eau, ce sel, toujours souillé d'impureté, laisse déposer du trivanadate $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Comme le sel de K, il ne se forme pas par acidification d'une solution renfermant un mélange de vanadate et de sélénite : on obtient simplement le vanadate $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. — *Sel d'Am jaune.* Cristal. avec $\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$. Très petites aiguilles biréfringentes d'un jaune soufre. En acidifiant par SeO_2 une solution ammoniacale d'acide vanadisélénieux, on obtient un sel ammoniacal anhydre. Ce sel se décompose en solution à la façon du sel rouge. — *Sel de K jaune.* Le sel est anhydre. Les vanadisélénites correspondants de Li et de Na n'ont pu être isolés. Leurs solutions se transforment par évaporation en un liquide sirupeux.

En décomposant les solutions chaudes incolores de vanadates alcalins par un excès d'acide sélénieux, la liqueur se colore en rouge jaunâtre. Le plus souvent il se dépose un sel orangé soluble dans un excès d'eau ou dans un excès d'acide. Par refroidissement, il se sépare un précip. orangé cristallin homogène. Ce précipité contient SeO_2 , V_2O_5 , alcali et eau dans des rapports souvent complexes.

Les aut. ont pu obtenir dans des conditions déterminées plusieurs sels de ce type :

Sels de Na : $42\text{SeO}_2, 7\text{V}_2\text{O}_5, 2\text{Na}_2\text{O}, 5\text{H}_2\text{O} + 40\text{H}_2\text{O}$. — $12\text{SeO}_2, 7\text{V}_2\text{O}_5, 2\text{Na}_2\text{O}, 5\text{H}_2\text{O} + 85\text{H}_2\text{O}$. — $10\text{SeO}_2, 7\text{V}_2\text{O}_5, 2\text{Na}_2\text{O}, 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}_2\text{O}$. Ces différents sels perdent vers 100° la majeure partie de leur eau : ils se transforment tous en sels à $5\text{H}_2\text{O}$. Ils sont tous facilement sol. dans l'eau.

Sels de K. — A l'encontre des précédents, ces sels sont peu solubles. Ont été obtenus :



V. THOMAS.

Sur les combinaisons du sulfate de titane avec les sulfates alcalino-terreux; R. F. WEINLAND et Hugo KÜHL (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 253-255; 17.6.1907). — Comme le sulfate stannique (Comp. suivant le mémoire) le sulfate titanique est susceptible de se combiner aux sulfates alcalino-terreux. Ces sels sont anhydres, bien cristallisés : les crist. sont pseudocubiques. — $(\text{SO}_4)_3\text{CaTi}$. On dissout $1^{\text{er}}.6$ de TiO_2 dans 200^{cmc} SO_4H^2 conc., et d'autre part $5^{\text{er}}\text{SO}_4\text{Ca}$ fraîchement précipité dans 100^{cmc} du même acide. On mélange les solutions et concentre. Le sel se dépose en fines aiguilles. — $(\text{SO}_4)_3\text{SrTi}$. S'obtient comme le précédent. On part de $1^{\text{er}}.6$ TiO_2 et $4^{\text{er}}.6$ SO_4Sr . — $3(\text{SO}_4)_3\text{Ti}, 2\text{SO}_4\text{Ba}$. Fines aiguilles qu'on peut considérer comme dérivant d'un acide titanique condensé $\text{Ti}_3\text{O}^8\text{H}^4$, par remplacement de O par SO_4 . Cet acide titanique condensé correspondrait lui-même à l'acide silicique condensé $\text{Si}_3\text{O}^8\text{H}^4$.

V. THOMAS.

Combinaisons du sulfate stannique avec les sulfates métalliques; R. F. WEINLAND et Hugo KÜHL (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 244-252; 17.6.1907). — L'oxygène des sels des acides métalliques tels que SnO^3K^2 est remplaçable comme on le sait, totalement ou partiellement par du S (SnS^3K^2) ou des halogènes (SnCl^6K^2). Il est également remplaçable par des restes négatifs tels que SO_4 . Les auteurs ont pu obtenir, par exemple, une série de sulfates stanniques doubles du type $\text{Sn}(\text{SO}_4)_3\text{M}^2$ ($\text{M}=1$ valence métallique).

Ces sels s'obtiennent en évaporant des solutions d'acide stannique et de sulfate métallique dans SO_4H^2 concentré. On doit

employer l'acide α stannique précipité à froid soit par décomp. du stannate de Na par SO^4H^2 , soit par précip. du chlorostannate de Na par KOH ; suivant les sulfates doubles à préparer, les proportions à observer entre les poids de sulfate métallique et de sulfate d'étain sont variables.

Les sels sont en général bien cristallisés. Quelques-uns sont hydratés et ne perdent leur eau qu'à haute température. L'eau les décompose avec dépôt d'oxyde d'étain et de sulfate métallique lorsque celui-ci est insoluble. L'oxyde précipité est l'oxyde d'étain α .

$(\text{SO}^4)^3\text{Sn}.\text{Ca} + 3\text{H}^2\text{O}$. Aiguilles régulières bien formées. Constitution probable $\text{Sn}(\text{SO}^4\text{H})^3(\text{OH})^3\text{Ca}$. Le sel de Sr a même formule et est tout à fait analogue ; le sel de baryum, également en aiguilles, renferme aussi $3\text{H}^2\text{O}$. Il en est de même du sel de Pb et du sel d'Ag. Les sels de K et de Rb sont anhydres, facilement solubles dans l'acide sulfurique ; le premier, $\text{Sn}(\text{SO}^4)^3\text{K}^3$ est en fines aiguilles, le second, $\text{Sn}(\text{SO}^4)^3\text{Rb}^3$, en lamelles hexagonales.

Les sels des terres rares ainsi que le sel de Bi sont obtenus en chauffant longtemps (2 heures) les sulfates avec une solution d'acide α stannique dans SO^4H^2 . On doit employer pour 1 mol. de sulfate au moins 2 mol. d'acide stannique. — $(\text{SO}^4)^3\text{Sn}.\text{CeH}$. Poudre microcristalline incolore, soluble dans HCl très dilué. — $(\text{SO}^4)^3\text{SnLaH}$. Tables très petites, hexagonales. — $(\text{SO}^4)^3\text{SnY}^3(\text{SO}^4)^3$. Poudre microcristalline. — $(\text{SO}^4)^3\text{SnTh} + 2\text{H}^2\text{O}$. Fines aiguilles. — $(\text{SO}^4)^3\text{SnBi}(\text{OH})$. Belles lamelles d'apparence orthorhombique.

V. THOMAS.

Notes sur les sels thalleux ; W. STORTENBEKER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 248-252 ; 1907). — *Dimorphisme du sulfate acide* TlSO^4H . Antérieurement, l'auteur (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 28, p. 466 ; 1902) avait indiqué pour SO^4TlH une modif. en plaques carrées, et une en aig. prism. ; cette dernière apparaît toujours quand on écrase un cristal de la 1^{re} forme, au milieu de sa dissol. saturée. Ces aig. ressemblent fort au composé potassique $\text{K}^3\text{SO}^4.6\text{KHSO}^4$, mais répondent à coup sûr à la comp. SO^4TlH .

Préparation de l'hyposulfate thalleux par double déc. entre l'hyposulfate de Ba et SO^4Tl^2 en évitant un excès soit de sel de Ba qui forme avec $\text{S}^2\text{O}^6\text{Tl}^2$ des cristaux mixtes, soit de SO^4Tl^2 susceptible de former avec $\text{S}^2\text{O}^6\text{Tl}^2$ la comb. $\text{Tl}^2\text{SO}^4.3\text{Tl}^2\text{S}^2\text{O}^6$.

Séparation des sels thalleux d'un mélange. On ppte Tl sous forme de chlorure, puis les eaux mères et les eaux de lavage sont complètement débarrassées de Tl par KI ; l'iodure ppté, lavé à KI étendu, puis à l'alcool à 75° est ajouté au chlorure et on déc. par

SO^4H^2 ; il se fait SO^4Ti^2 , on dissout dans H^2O et on fait crist., après élimin. de Pb et Ag par H^2S , sous forme de SO^4Ti^2 .

M. SOMMELET.

Sur le peroxyde de cuivre; L. MOSER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 121-140; 28.5.1907). — Etude de l'action des différents agents d'oxydation sur les sels de cuivre.

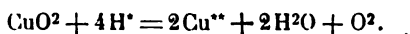
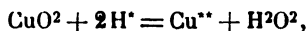
Cl en milieu alcalin. On n'obtient pas, comme l'a signalé Krüger (*Ann. Pogg.*, t. 62, p. 447; 1844), de sol. rouge instable. Le produit formé n'est autre que l'oxyde de cuivre, mais rien ne permet d'exclure la formation d'un oxyde instable à caractère de peroxyde. — *Br en milieu alcalin.* Les données de Vitali sont inexactes (*Boll. Ch. Farm.*, t. 38, p. 668; 1894); on n'obtient pas de peroxyde; mais la formation primaire d'un peroxyde se décomposant très rapidement en oxyde est très vraisemblable. Pratiquement, la réaction serait représentée d'après l'équation :



Ozone. — N'a pas d'action oxydante.

Eau oxygénée. — Ce réactif conduit au peroxyde. Pour le préparer, on traite par un excès de H^2O^2 , de l'oxyde de cuivre hydraté placé en suspension dans l'eau. L'oxyde vire du bleu-vert au brun. Pour une concentration suffisante en H^2O^2 (10 à 30 0/0), il se produit un dégag. de O plus ou moins abondant. La coloration de l'oxyde formé reste constante, après 5 à 10' en général. A ce moment, on essore rapidement et lave à l'eau froide jusqu'à ce que le filtrat ne se colore plus en jaune par le sulfate de Ti. Lorsque tout H^2O^2 du précipité a été éliminé, le dégagement d'oxygène commence.

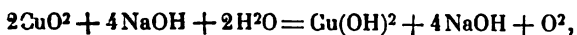
Le peroxyde est cristallin, de couleur brune. Dans les acides dilués, il se dissout avec dégagement de O et formation de H^2O^2 ; la décomposition se produit donc simultanément d'après les deux schémas :



Le peroxyde correspond à la formule $\text{CuO}^2, \text{H}^2\text{O}$; à l'état humide il se décompose très rapidement; sec, il n'éprouve qu'une décomposition beaucoup plus lente: on obtient O, H^2O et CuO. Les alcalis le décomposent avec dégag. de O; MnO^4K est décoloré.

Bioxyde de sodium. — Il se forme dans une première réaction

du peroxyde, mais celui-ci se détruit, par suite de son instabilité dans les conditions où il se trouve, d'après l'équation :



Persulfate de K. N'oxyde pas le cuivre divalent.

L'action des peroxydes de plomb ou de manganèse sur les solutions de sulfate de cuivre est sensiblement nulle. Après plusieurs mois, on ne trouve en dissolution que des traces de manganèse, tandis que la quantité de cuivre précipité est extrêmement faible.

V. THOMAS.

Sur le peroxyde de cuivre et la décomposition catalytique des hypohalogénites par le cuivre; Erich MULLER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 417-422; 31.7.1907). — Les données récentes de L. Moser (voir le mémoire précédent) sur l'action qu'exercent le chlore et le brome sur l'oxyde de cuivre en milieu alcalin sont erronées. Le mieux, pour observer la formation d'un peroxyde, est d'employer une solution limpide d'oxyde dans les lessives alcalines. Les solutions concentrées d'alcalis sont susceptibles de dissoudre des quantités notables d'oxyde cuivrique hydraté qu'elles laissent ensuite, après un temps considérable, déposer à nouveau sous forme d'hydrate moins riche en eau.

Ces solutions bleues d'oxyde cuivrique dans les lessives alcalines virent au vert par l'action du Cl, puis au jaune cuir. Par concentr. elles laissent déposer un peroxyde jaune, identique à celui obtenu par électrolyse. En même temps que la sol. jaunit, le dégagement de O se produit. Si on interrompt le courant de Cl, le dégagement de O se poursuit et ne cesse que lorsque la solution a repris sa couleur primitive bleu pur. Le brome se comporte exactement comme le chlore, mais non l'iode. La décomposition catalytique des hypohalogénites est donc due à la formation primaire d'un peroxyde qui se dédouble ultérieurement en O + oxyde cuivrique.

Si au lieu d'opérer en présence d'un excès de ohlore, on emploie un excès de sel de cuivre, on obtient des colorations variables, rouge cramoisi, violettes et même noirâtres. Ces colorations dépendent de l'alcalinité des sol. d'hypochlorites; en présence d'un excès de solut. oxydante, on arrive toujours à une coloration jaune et à un dégagement d'O.

Le peroxyde de cuivre prend également naissance par l'action des sol. alcalines d'halogène sur le cuivre métallique.

V. THOMAS.

Alliages cuivre-tellure ; Masumi CHIKASHIGÉ (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 50-57 ; 28.5.1907). — Étude de la courbe de fusion des alliages Cu-Te. Le cuivre et le tellure forment deux combinaisons Cu^4Te^3 et Cu^2Te . Cette dernière se forme, vers 855° , soit par cristallisation d'un mélange à 49,92 0/0 de cuivre, soit par réaction, vers 855° , d'une petite quantité de cuivre sur un alliage renfermant un peu plus de Te que n'en exigerait la formule Cu^2Te . A l'état fondu, cet alliage n'est susceptible de dissoudre que très peu de cuivre (1 à 2 0/0 à 1030°). Le cuivre fondu ne peut dissoudre que 4 0/0 de Te. Le même composé Cu^2Te se dépose de tous les mélanges fondus titrant de 100 à 45,9 0/0 de cuivre. Il forme avec le Te une série de cristaux mixtes dont la teneur en cuivre peut varier de 49,9 à 45 0/0. Les cristaux mixtes saturés (45 0/0 Cu) fondent à 623° et, en réagissant sur la partie non fondue, donnent le second composé défini Cu^4Te^3 . Ce nouvel alliage subit, vers 365° , une transformation décelée par le phénomène thermique qui l'accompagne : on se trouve là en présence d'un phénomène de polymorphisme.

L'alliage Cu^2Te (et tous les cristaux mixtes plus riches en Te) présente deux points de transformation et peut par suite exister sous trois formes différentes stables. Un premier point de transi. se produit vers 387° , un second vers 351° .

La structure des alliages permet de répartir ceux-ci en quatre groupes : 1° Alliages renfermant de 0 à 39,37 0/0 de Cu. Renferment crist. de tellure gris et beaux cristaux violets de Cu^4Te^3 ; 2° Teneur en Cu 39,37 à 45 0/0. Régule constitué par un mélange de la combinaison Cu^4Te^3 avec des cristaux mixtes saturés ; 3° Teneur en Cu 45 à 50 0/0. Cristaux mixtes homogènes gris ; 5° Teneur en Cu 50-100 0/0. Cristallites gris de Cu^2Te et cuivre.

V. THOMAS.

Sur les alliages du cuivre avec le nickel et l'or. Conductibilité électrique des solutions solides des métaux ; N.-S. KURNAKOW et S.-F. ZEMCZUZYNY (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 149-169 ; 17.6.1907). — Le cuivre et le nickel forment une série interrompue de cristaux mixtes. A l'examen microscopique, les alliages se présentent sous forme de dendrites quadrangulaires dont la couleur rouge devient de plus en plus pâle au fur et à mesure qu'augmente la teneur en Ni. Avec une teneur en Ni de 20 à 25 0/0, la coloration est blanche. Si l'on se rappelle la façon dont se comportent les mélanges Cu-Co et Cu-Fe, on voit que les propriétés du Ni

s'éloignent de celles du fer et du cobalt, comme permet de le prévoir la place de Ni dans la classification périodique.

D'une façon générale, on peut représenter la composition d'une série de cristaux mixtes en affectant au symbole de l'un des métaux un exposant indiquant la teneur limite des cristaux. Ex. Ni et Cu forment une série ininterrompue de cristaux mixtes : formule des cristaux mixtes $\text{CuNi}^{0-\infty}$. Avec les alliages Cu-Fe et Cu-Co, on a deux séries de cristaux mixtes :



La conductibilité du cuivre est très fortement abaissée par une faible addition de Ni, tandis que de nouvelles additions ne provoquent qu'un abaissement très faible. Pour une teneur voisine de 50 0/0 en Ni, la conductibilité est minimum ; elle se relève ensuite, par addition croissante de Ni, lentement et régulièrement.

L'or et l'argent, l'or et le cuivre donnent également une série ininterrompue de cristaux mixtes, ce que confirme du reste l'étude des conductibilités.

Les courbes de conductibilité des binaires (AB) peuvent se rattacher à trois types bien distincts : 1° une courbe ininterrompue allant de la conductibilité de A à la conductibilité de B en présentant un minimum. Ces courbes caractérisent les binaires donnant une série ininterrompue de cristaux mixtes ; 2° une fraction de courbe partant de la conductibilité de A ; une deuxième fraction de courbe partant de la conductibilité de B reliée à la première par une droite CD. La partie droite du diagramme correspond à des alliages présentant une composition pour laquelle ne peuvent se former de cristaux mixtes ; 3° une fraction de courbe AC partant de la conductibilité de A, se raccordant à deux droites CD et DB, de telle façon que C soit minimum et D maximum. Ces courbes caractérisent les binaires donnant naissance à un composé défini. Le composé défini correspond au point D. V. THOMAS.

Sur quelques alliages de platine ; Fr. DÖRINCKEL (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 333-366 ; 31.7.1907). — Étude de nombreux alliages d'après les méthodes de Tammann.

Alliages. Cu-Pt. — Les expériences ont porté sur des alliages titrant de 0 à 70 0/0 de Pt. Tous ces alliages forment une série ininterrompue de cristaux mixtes. La couleur du cuivre disparaît rapidement au fur et à mesure qu'augmente la teneur en Pt. Les

alliages à 40 0/0 Pt sont d'un blanc pur. Au-dessus de 50 0/0 de métal précieux, l'alliage est inattaquable par NO^3H ; les alliages sont mous, mais très ductiles. Leur dureté est comprise entre 3 et 4 : ils rayent le spath, mais sont rayés par le spath fluor.

Alliages Ag-Pt. — Étude des courbes d'échauffement et de refroidissement entre 300 et 1600°. Les alliages à teneur en Pt variant de 0 à 48 0/0 forment une série de cristaux mixtes. Le terme extrême de cette série correspond à très peu près à la formule PtAg^3 . Est-ce là un composé défini? Point non élucidé. Ces cristaux, de formule PtAg^2 , sont fusibles avec décomposition, et donnent, vers 1184°, comme produit de dédoublement, une masse fondue renfermant environ 70 0/0 Ag et des cristaux constitués par du platine ou un alliage très riche en platine. Jusqu'à une teneur de 30 0/0 en Pt, la dureté est sensiblement la même, à peine supérieure à celle des constituants. Avec 40 0/0 Pt, la dureté est plus grande et surpasse légèrement celle du spath pour les alliages à 70 0/0 Pt.

Alliages Au-Pt. — L'étude a été faite pour les alliages renfermant de 0 à 60 0/0 Pt. Ces alliages donnent une série ininterrompue de crist. mixtes. La coloration jaune de l'or disparaît rapidement par addition de Pt. Déjà avec 10 0/0, l'alliage est beaucoup moins coloré; avec 40 0/0, les alliages ont la couleur du Pt. La dureté augmente très lentement avec la teneur en platine. L'alliage à 50 0/0 a sensiblement la dureté du spath.

Alliages Sn-Pt. — Ces deux métaux forment quatre composés définis. Deux des combinaisons correspondent aux formules Pt^3Sn et PtSn . Les deux autres semblent être Pt^2Sn^3 et Pt^3Sn^8 . Le composé Pt^2Sn^3 existe du reste sous deux modifications allotropiques. L'une est stable entre 846 et 738° (variété β), l'autre n'est stable qu'au-dessous de 738° (variété α). Par refroidissement successif des alliages riches en Pt se dépose d'abord Pt, puis, vers 1362°, la masse fondue réagit sur le platine solide avec formation de Pt^3Sn . L'eutectique $\text{Pt}^3\text{Sn} + \text{PtSn}$ fond au-dessous de 1 000°. La courbe de fusion se relève ensuite et passe par un maximum (vers 1281°) : c'est le point de fusion de PtSn . Vers 846°, PtSn précip. réagit sur la partie encore liquide et donne le composé Pt^2Sn^3 (variété β). Enfin, vers 537°, la variété α de Pt^2Sn^3 réagit sur la masse liquide pour engendrer Pt^3Sn^8 . La cassure des alliages renfermant de 0 à 20 0/0 de Pt est grossièrement cristalline. Leur couleur est celle de Sn. Jusqu'à 30 0/0, la cassure est gris clair, d'un grain plus fin. La cassure est encore plus finement crist. avec des alliages à 40-50 0/0 de Pt. Si la teneur en métal précieux augmente jusqu'à 62,5 0/0, l'éclat devient

plus grand, mais la couleur reste la même. Pour des alliages de plus en plus riches en Pt, l'éclat diminue et la couleur devient plus foncée. Jusqu'à 30 0/0 de Pt, la dureté reste sensiblement celle des constituants. Pour des teneurs croissant de 30 à 60 0/0, la dureté augmente rapidement. Elle paraît passer par un maximum pour une teneur de 80 0/0.

Alliages Pb-Pt. — Ces métaux donnent 3 combinaisons définies, toutes fusibles avec décomposition. L'une correspond à PbPt, les deux autres composés sont l'un plus riche, l'autre moins riche en Pb, mais leurs formules n'ont pu être déterminées. Les alliages riches en Pt sont beaucoup plus durs que leurs constituants; tous sont attaquables par NO^3H .

V. THOMAS.

Sur les alliages ternaires de plomb, de magnésium et d'étain; A. von VEGESACK (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 367-416; 31.7.1907). — Très long mémoire contenant une partie théorique sur les diagrammes de fusion des alliages ternaires (p. 367-386) et une partie pratique relative au diagramme de fusion dans l'espace du système Pb, Mg et Sn. Nous sommes contraints pour ce travail, à renvoyer à l'original.

V. THOMAS.

Sur la préparation de l'oxyde de néodyme pur et sur deux nouvelles méthodes de séparation des terres rares; Otto HOLMBERG (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 83-134; 12.3.1907). — L'auteur a étudié un très grand nombre de sels organiques des terres rares et déterminé la solubilité de quelques uns d'entre eux.

I. — Tartrates ($\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6 = \text{T}$).

$\text{T}^3\text{Ce}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. Poudre microcristalline blanche [comp. Czudnowicz, *Journ. f. prakt. Ch.* (1), t. 82, p. 277; 1861.

$\text{T}^3\text{La}^2 + 9\text{H}^2\text{O}$. Cristaux groupés.

$\text{T}^3\text{Y}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$. Cristaux sol. dans les acides, presque insol. dans l'eau

Malonates ($\text{M} = \text{C}^3\text{H}^2\text{O}^4$).

$\text{M}^3\text{Ce}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. Petits prismes presque insolubles dans l'eau

$\text{M}^3\text{La}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$. Tables microscopiques, rectangulaires presque insol. dans l'eau.

$\text{M}^3\text{Y}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$. Tables presque insol. dans l'eau.

Citrates ($\text{C} = \text{C}^6\text{H}^5\text{O}^7$).

$(\text{CCe})^2 + 7\text{H}^2\text{O}$. Masse amorphe devenant cristalline à chaud.

$(\text{CLa})^2 + 7\text{H}^2\text{O}$. Petites aiguilles.

$(\text{CY})^2 + 7\text{H}^2\text{O}$. Poudre cristalline.

Benzène-sulfonates ($C^6H^5 \cdot SO^3 = B$).

$B^3La + 9H^2O$. Tables hexagonales facilement solubles dans l'eau.
 $B^3Pr + 9H^2O$. Tables hexagonales facilement solubles dans l'eau.
 $B^3Di + 9H^2O$. Tables hexagonales facilement solubles dans l'eau.
 $B^3Y + 9H^2O$. Analogue aux précédents.

Métanitrobenzène-sulfonates [$C^6H^4(NO^2)SO^3 = N$].

$N^4Th + 7H^2O$. Écailles tabulaires.
 $N^3Ce + 6H^2O$. Lamelles.
 $N^3La + 6H^2O$. Analogue au sel de Ce.
 $N^3Pr + 6H^2O$. Petits cristaux tabulaires.
 $N^3Nd + 6H^2O$. Lamelles analogues au sel de Ce.
 $N^3Y + 7H^2O$. Cristaux hexagonaux.
 $N^3Sm + 7H^2O$. Analogue au sel de Y.
 $N^3Gd + 7H^2O$. Analogue au sel de Y.

Métachlorobenzène-sulfonates ($C^6H^4.Cl.SO^3 = B$).

$B^3La + 9H^2O$. Aiguilles prismatiques.
 $B^3Pr + 9H^2O$. Analogue au précédent.
 $B^3Di + 9H^2O$.

m.-Bromobenzène-sulfonates ($C^6H^4.Br.SO^3 = B$).

$B^3La + 9H^2O$. Fines aiguilles.
 $B^3Di + 9H^2O$. Analogue au précédent.

Chloronitrobenzène-sulfonates [$C^6H^3(SO^3)NO^2Cl = B$.
(1) (3) (6)]

$B^3La + 8H^2O$. Cristaux tabulaires.
 $B^3Pr + 14H^2O$. Tables.
 $B^3Di + 16H^2O$. Analogue aux précédents.

α-Naphtalène-sulfonates ($C^{10}H^7.SO^3 = B$).

$B^3La + 6H^2O$. $B^3Pr + 6H^2O$. $B^3Di + 6H^2O$. Tous ces sels cristallisent en fines aiguilles difficiles à séparer de leur liqueur mère.

Nitronaphtalène-sulfonates-1.5 [$C^{10}H^6(NO^2)SO^3 = B$].

$B^3La + 6H^2O$. $B^3Pr + 6H^2O$. $B^3Di + 6H^2O$. Ils cristallisent en aig. prismatiques bien formées faciles à séparer de la liqueur mère.

Nitronaphtalène-sulfonates-1.6 [$C^{10}H^6(NO^2)SO^3 = B$].

$B^3La + 9H^2O$. $B^3Pr + 9H^2O$. $B^3Di + 9H^2O$. Ces sels sont en petites aiguilles facilement solubles dans l'eau chaude, beaucoup moins sol. dans l'eau froide.

Nitronaphtalène-sulfonates-1.7 [$C^{10}H^6(NO^2)SO^3 = B$].

$B^3La + 9H^2O$. $B^3Pr + 9H^2O$. $B^3Di + 9H^2O$. Aiguilles diluées comme des cheveux et difficiles à séparer de leur liqueur mère.

L'auteur a également déterminé les solubilités de ces différents sels dans l'eau et dans les solutions aqueuses de l'acide et du sel ammoniacal correspondant.

De tous ces sels, les plus intéressants sont les m.-nitrobenzène-sulfonates. Les différences de solubilité des différents corps sont notables. Les sels de Sm, Gd et de Y sont isodimorphes avec les sels correspondants de l'oxyde de cérium. Par fractionnement, les premiers se séparent en cristaux compacts, tandis que les derniers se déposent en fines écailles. Le rapport de solubilité des sels de La et de Di est sensiblement de $1/3$, tandis que le rapport de sol. des nitrates doubles ammoniacaux correspondants est voisin de $1/1,6$.

Comme conclusion de ces recherches, l'aut. propose une nouvelle méthode de fractionnement de l'oxyde de didyme basé sur la cristallisation des m.-nitrobenzène-sulfonates et montre que cette méthode donne de bons résultats. Il décrit ensuite le spectre de sa préparation de néodyme. La détermination du poids atomique de ce métal lui a donné le chiffre de 144,08.

La méthode aux m.-nitrobenzène-sulfonates peut être utilisée pour la séparation du gadolinium et du samarium. On transforme en m.-nitrobenzène-sulfonates, et on fait cristalliser jusqu'à élimination complète du cérium. L'oxyde de samarium est ensuite purifié par précipitation partielle au moyen du sulfate de potasse. L'oxyde de gadolinium est débarrassé du samarium par la méthode Urbain-Lacombe, et du terbium par la cristallisation fractionnée des picrates.

De même en combinant la méthode aux m.-nitrobenzène-sulfonates et aux picrates, l'auteur a pu fractionner de l'oxyde de terbium.

V. THOMAS.

Sur les niobates chlorés et bromés et sur les tantalates chlorés; R. F. WEINLAND et Ludwig STORZ (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 223-243; 17.6.1907). — Pour la préparation des niobates chlorés, les auteurs partent soit de la dissolution d'acide niobique dans l'acide chlorhydrique concentré (procédé I) soit d'une solution dans l'alcool saturé de HCl et renfermant un mélange de pentachlorure et d'oxychlorure de niobium (procédé II).

En ajoutant à la solution, obtenue d'après le proc. I (solution à teneur maxima de 1 0/0 d'acide) des solutions de chlorures de césium, de rubidium ou de chlorhydrates de quinoléine et de pyridine, on obtient les composés suivants :

$\text{NbOCl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$. Petits octaèdres d'un jaune pâle, souvent combinés avec des aiguilles. Le sel est stable à l'air sec; l'eau bouil-

lante le décompose. — $\text{NbOCl}^3.2\text{RbCl}$. Octaèdres réguliers jaunes, plus instables que le sel précédent. — $\text{NbOCl}^3.\text{C}^5\text{H}^7\text{N.HCl}$. Prismes d'un jaune verdâtre solubles dans l'alco. décomposables par l'eau. — $\text{NbOCl}^3.\text{C}^5\text{H}^5\text{N.HCl}$. Cristaux d'un jaune verdâtre très peu accentué.

Il est vraisemblable que le chlorure d'ammonium fournit aussi dans les mêmes conditions un sel double. Le sel serait en octaèdres jaunes, mais si facilement décomposables que l'analyse du produit ne donnerait que des chiffres approchés. Calculé : Be, 29.1 ; Cl, 54.8 pour la formule $\text{NbOCl}^3.2\text{NH}^4\text{Cl}$. Trouvé : Be, 27.2 ; Cl, 46.9.

Par addition de base aux solutions prép. d'après le procédé II, on peut par contre obtenir les dérivés suivants :

$\text{NbOCl}^3.2\text{C}^5\text{H}^7\text{N.HCl}$. Belles aiguilles, se dissolvant facilement dans l'alcool chaud et dans les solutions aq. d'acide tartrique. C'est de tous les niobates chlorés, celui qui est le plus stable. — $\text{NbOCl}^3.2\text{C}^5\text{H}^5\text{N.2HCl.H}^2\text{O}$. Grands prismes incolores transparents s'altérant rapidement à l'air. — $\text{NbOCl}^3.\text{C}^5\text{H}^5\text{N.HCl.H}^2\text{O}$. Aiguilles groupées en touffes soyeuses et incolores.

Les niobates bromés sont préparés au moyen d'une dissolution d'acide niobique dans une solution de HBr aq. de concentration maxima. Même dans ces conditions, on n'arrive qu'à dissoudre au maximum 1,2 0/0 de Nb^2O^5 . Par addition à cette solution de bromures métalliques, on obtient des niobates bromés :

$\text{NbOBr}^3.2\text{CsBr}$. Petits octaèdres d'un rouge brique très facilement décomposables. — $\text{NbOBr}^3.2\text{RbBr}$. Petits octaèdres rouge foncé, très sensibles à l'humidité atmosphérique. — Le sel d'Am. forme une poudre rouge brique que les aut. n'ont pu isoler par suite de sa trop grande altérabilité. — $\text{NbOBr}^3.\text{C}^5\text{H}^7\text{N.HBr}$. En prismes rouge orangé, lorsqu'il se dépose de ses solutions, à froid. Lorsqu'on le fait cristalliser à chaud, il est en aiguilles jaunes groupées en touffes. — $\text{NbOBr}^3.\text{C}^5\text{H}^5\text{N.HBr}$. Cristaux rouge orangé; analogue au chlorure correspondant.

Les tentatives faites pour la préparation de niobates iodés n'ont pas été couronnées de succès : au cours de leurs recherches, les aut. n'ont obtenu qu'un périodure de pyridine, fus. à 187-188°, $\text{C}^5\text{H}^5\text{N.HI}$. I déjà signalé (Trowbridge, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 18, p. 1101; 1897).

Les tantalates obtenus ont été préparés d'après le proc. II signalé pour les niobates, et par addition à la liqueur de chlorures métalliques ou de chlorhydrates des bases organiques. On peut opérer non plus en solution alcoolique, mais en sol. aqueuse; mais dans ce dernier cas, la séparation des composés formés est très diffi-

cile. Les auteurs ont pu obtenir $\text{TaOCl}_3 \cdot 2(\text{C}^3\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}) + 2 \cdot \text{C}^2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$. Petites aiguilles incolores, sol. dans l'alcool et dans HCl dilué. — $\text{TaOCl}_3 \cdot 2(\text{C}^3\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}) + 2 \cdot \text{C}^2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$. On ajoute à 1 mol. de chlorure de tantale 10 mol. de pyridine. On opère en présence de HCl en solution dans l'alcool anhydre. Petites tables incolores. — $2\text{TaOCl}_3 \cdot 3(\text{C}^3\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}) + 2 \cdot \text{C}^2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$. Obtenu comme le précédent, mais dans un milieu renfermant de petites quantités d'eau; lamelles d'aspect nacré, incolores. — $\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_4 \cdot 3(\text{C}^3\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$. On part des proportions : 10 mol. pyridine + 1 mol. chlorure de tantale; on concentre au B.-M. jusqu'à diminution du volume de 1/2. On fait alors passer un courant de vapeur dans la solution : celle-ci se trouble. Après plusieurs jours d'abandon sur un dessiccateur, l'on a un dépôt constitué par des petits prismes à 6 pans, incolores, s'altérant rapidement.

V. THOMAS.

CHIMIE ORGANIQUE

Sur un nouvel octane (comm. prélim.) ; Latham CLARKE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 352-355 ; 1907). — L'auteur se propose d'étudier systématiquement les divers carbures C^8H^{18} parmi lesquels on connaît déjà le n.-octane, le diisobutyle, le méthyl-3-heptane ; dans ce but, il a déjà préparé le *méthyl-di-n-propylméthane* $(\text{C}^3\text{H}_7)^2 = \text{CH} \cdot \text{CH}^3$. Il l'a obtenu par la série suivante de transform. : éther éthylacétylacétique $\rightarrow$ méthylpropylcétone $\rightarrow$ méthylpropylcarbinol $\rightarrow$ iodo-2.-pentane $\rightarrow$ éther β -amylacétylacétique $(\text{CH}^3)(\text{C}^3\text{H}_7)\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COCH}^3)\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$, éb. 226° $\rightarrow$ β -amylacétone (*méthyl-4-heptanone-2*) $(\text{CH}^3)(\text{C}^3\text{H}_7) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3$, liq. d'odeur de banane bouill. à 156° . La réduction par $\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, en présence d'éther, fournit le *méthyl-4-heptanol* bouill. à 168° et une pinacone distill. à $285\text{--}290^\circ$. Le carbinol par HI à 100° engendre le *méthyl-4-iodo-2-heptane* ; réduit en sol. alcool. par $\text{Zn} + \text{HCl}$, cet iodure fournit le carbure cherché $(\text{CH}^3) \cdot \text{CH} = (\text{C}^3\text{H}_7)^2$ ou *méthylheptane* ; liq. incol., inod., mobile, bouill. à 118° .

M. SOMMELET.

Sur les octanes des huiles du goudron de houille ; Félix B. AHRENS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 848-852 ; 1907). — La matière première était constituée par les résidus de nitration du toluène ; elle

fut distillée et débarrassée du toluène présent par le mélange nitrant. La plus grande partie bouillait à 121-125° ; on a utilisé la fraction 121-122° de comp. C^8H^{18} (par erreur le mémoire indique $C^{10}H^{18}$), liq. incol., solidifiable dans l'air liq., $D_{22} = 0.7245$. Cl fournit un *monochloré*, liq. incol., éb. 164-166°, un *dichloré*, liq. jaune éb.₄₉ = 122-124°, un *trichloré*. Br fournit un produit indistillable. La nitration du carbure à 130° par NO^3H ($d = 1.075$) a donné, après évaporation, un résidu d'où l'alcool a enlevé deux acides, l'un sirupeux qui a été purifié par passage sous forme de sel d'Ag, non distillable même dans le vide et qui semble être l'acide β -méthoxyglutarique, l'autre qui crist. de C^8H^6O chaud, de comp. $C^7H^{12}O^7$ et f. à 184° ; quant aux produits nitrés, après dist. dans le vide, on les a traité par C^8H^5ONa pour séparer la combin. secondaire de la tertiaire qui reste insoluble. *Nitro-octane tertiaire*, liq. presque incolore ; Eb.₃₆ = 113-114° ; $D_{19.5} = 0.9671$. *Nitro-octane sec.* ; Eb.₃₀ = 114-115° ; $D_{19.5} = 0.9342$. Ces nitrés, réduits par $SnCl^2 + HCl$ fournissent des amines, si l'on a soin de refroidir. *Base dérivée du nitré tertiaire* $C^8H^{17}NH^2$; transl. en *picrate* en sol. benz. elle donne deux portions, un *picrate*, peu sol. en C^6H^6 , qui après crist. en alcool aq., f. à 200° et permet d'isoler une base dont le chloroplatinate se déc. à T. > 200° ; la majeure partie du *picrate* crist. en H^2O et f. à 138°. Cette portion par KOH, fournit une *base* liq. incol. à odeur forte, Eb. 155-156° et $D_{22.5} = 0.8051$; *chloroplatinate* se déc. à T. > 200°, *chloraure*, f. 77-77°. *Base dérivée du nitré secondaire*. Elle a fourni un *picrate* f. à 100° et un *picrate* f. 82-83°. Le 1^{er} fournit par KOH une base incol. bouill. à 164-166°, $D_{22.5} = 0.801$, *chloroplatinate* déc. à T. > 200°, *chloraure* f. 41-42°. Le *picrate* f. à 82-83° permet d'isoler une *base* bouill. à 163-164°, $D_{22.5} = 0.788$, *chloroplatinate* f. à T. > 200°, *chloraure* f. à 42-43°.

M. SOMMELET.

Sur la constitution de l'iodure d'hexyle préparé au moyen de la mannite ; Arthur MICHAEL et Robert N. HARTMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 140-146 ; 1907) (8^e communication sur le principe de partage). — D'après le « principe de partage » (voir *D. ch. G.*, t. 39, p. 2138 ; 1906. *Bull. Soc. chim.*, [4], t. 2, p. 1269 ; 1907), on pouvait prévoir que l'iodure d'hexyle de la mannite contenait les hexanes iodés 2 et 3 avec prédominance du premier. L'exp. a montré qu'il en était bien ainsi : l'hexane iodé-1 est presque complètement absent et on trouve en hexane iodé-2, 60-65 0/0 pour 40-35 0/0 d'hexane iodé-3.

L'auteur a modifié le procédé de prép. de l'iodure d'hexyle ; il

effectue la transf. de la mannite en utilisant une sol. incolore de HI obtenue par I et P blanc. L'iodure ainsi obtenu bout à 165-170 sous 763 mm.; traité par $\text{CH}_3\text{-CO}^2\text{Ag}$, en présence de $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, il fournit un acétate d'hexyle bouill. à 150-158°; l'alcool hexylique qu'on en peut retirer par saponif. bout à 136-140°; on a transf. cet alcool en hexanone bouill. à 124-128° et après transf. en semicarbazone, on a examiné celle-ci par la méthode déjà indiquée (*D. ch. G.*, t. 39, p. 2136; 1906. *Bull. Soc. chim.*, [4], t. 2, p. 1269; 1907).

M. SOMMELET.

Sur l'éther éthylpropénylique; A. E. TSCHITSCHIBABINE (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 74, p. 423-424; 10.11.1906). — Cet éther $\text{C}^2\text{H}^5\text{OCH=CH.CH}^3$ déjà obtenu par l'auteur (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 73, p. 326; 1906. *Bull. Soc. Ch.* (4), t. 2, p. 469; 1907) b. à l'état pur à 69°; $d_4^{20} = 0.7951$; $d_4^{30} = 0.7754$. Liquide mobile, extrêmement volatil, miscible à l'alc. et à l'éther, peu sol. dans l'eau, assez hygroscopique. Il décolore rapidement une sol. de MnO^4K ; avec Br, il fournit une huile qui perd HBr à l'air et provoque les larmes.

F. MARCH.

Réactions catalytiques à hautes températures et à hautes pressions. Isomérisation catalytique des butylènes; W. IPATIEW et W. SDZITOWECKY (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1827-1830; 11.15.1907). — Ipatiew a montré : 1° que l'alcool isobutylique décomposé, en présence d'alumine, fournissait de l'isobutylène pur; 2° que le même alcool, en présence de ZnCl^2 , donnait un mélange des trois butylènes; 3° que le triméthylcarbinol, en présence d'alumine, donnait seulement de l'isobutylène; 4° enfin, que les butylènes passant sur ZnCl^2 à différentes tempér. ne sont pas isomérisés.

Les auteurs étudient la décomposition catalytique de l'alcool butylique secondaire. En présence d'alumine à 450°, cet alcool fournit exclusivement du butylène pur (nitroschlorure f. à 104-105°). A la même température, mais en présence de ZnCl^2 , le même alcool fournit, au contraire, un mélange contenant une forte proportion d'isobutylène et, en outre, de la méthyléthylcétone et un carbure non saturé liquide.

R. MARQUIS.

Réactions catalytiques à hautes températures et à hautes pressions (X). Réduction catalytique; W. IPATIEW (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1270-1281; 13.4.1907). — L'auteur étudie l'hydrogénation, en vase clos et en présence de fer comme catalyseur, de l'acétone,

de l'ald. isobutyrique et de l'ald. isovalérique. Les expériences étant faites vers 400°, il s'est formé surtout les alcools correspondants, ainsi que des produits gazeux résultant de décompositions diverses. Les résultats des expériences sont relatés dans des tableaux et diagrammes.

D'autre part, l'auteur étudie la décomposition, toujours en vase clos, et en présence de Ni réduit comme catalyseur, de divers alcools en hydrogène et aldéhydes ou cétones. Il montre la réversibilité de la réaction $\text{CH}^3.\text{CHOH}.\text{CH}^3 \rightleftharpoons \text{H}^2 + \text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^3$. Il étudie aussi, dans les mêmes conditions, la décomposition du cyclohexane qui fournit à 600° du diphenyle et de l'hydrogène.

R. MARQUIS.

Préparation de l'aldol de l'éthoxy-acétaldéhyde ; Walter FRIED (*Mon. f. Ch.*, t. 27, p. 1251-1258; 31.12.1906). — La solution aqueuse d'éthoxy-acétaldéhyde se prépare en partant de son acétal que l'on déc. par l'acide sulfurique étendu. On fait passer un courant continu de CO^2 dans l'appareil, sature l'ac. sulfurique par du carbonate de baryte et concentre. Cette concentration s'effectue en congelant le liquide ; on en sépare ainsi la majeure partie de l'eau. La sol. aqueuse conc. d'aldéhyde, traitée par le carbonate de potasse à froid, fournit l'aldol, liquide éb. à 115-117° sous 18 mm. Sa formule est $\text{C}^2\text{H}^5(\text{O}).\text{CH}^2.\text{CHOH}.\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5).\text{CHO}$. Ce composé présente les caractères des aldéhydes et est susceptible de perdre de l'eau quand on le chauffe avec de l'acétate de sodium sec pour donner une aldéhyde non saturée, éb. 148°, fixant Br^2 en milieu étheré.

A. WAHL.

Combinaisons des sels halogénés avec les acides organiques [Ueber Krystallacide] ; Boris N. MENSCHUTKIN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 89-96 ; 28.5. 1907). — L'aut. décrit quelques combinaisons fournies par le bromure et l'iodure de magnésium, et le chlorure de calcium.

$\text{MgBr}^2.6\text{HCO}^2\text{H}$, obtenu par l'action de l'acide sur le diéthérate correspondant. Cristaux tricliniques rappelant par leur forme les crist. du sulfate de Cu à $5\text{H}^2\text{O}$. Au contact de quelques gouttes d'eau, ils se décomposent avec dégagement d'acide bromhydrique. PF. 88°. Incolores au moment de leur obtention, les cristaux jaunissent rapidement ; sol. dans l'ac. formique à 0° — 49.8 p. ; à 40° — 65.1 ; à 80° — 86.0. — $\text{MgBr}^2.6\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$. Analogue au précédent ; PF. 112°. Solubilité dans l'acide acétique à 17° — 0.3 ; à 50° — 4.5 ; à 70° — 16.2 ; à 80° — 38.5 ; à 100° — 71.8. —

$\text{MgI}^2, 6\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$. PF. 142° . Solubilité dans l'acide acétique à 20° — 0.6; à 40° — 2; à 60° — 5.0; à 80° — 18.5; à 105° — 54.5; à 135° — 85 p. — $\text{MgI}^2, 6\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$ — $\text{MgI}^2, 6\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$. Toutes ces combinaisons sont analogues aux composés bromés. Elles sont moins stables et brunissent rapidement à la lumière. — $\text{CaCl}^2, 4\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$. Gros cristaux extrêmement hygroscopiques et dégageant à l'air humide de l'acide chlorhydrique. PF. 73° . Solubilité dans l'acide acétique à 30° — 47.6; à 50° — 69.5; à 70° — 100.0 La courbe de fusion du mélange ac. acétique + composé présente un point d'eutexie à $11^\circ, 1$: le mélange eutectique renferme 42 0/0 de $\text{CaCl}^2, 4\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$.

L'acide formique ne fournit pas de combinaison cristallisable; par contre les combinaisons avec les homologues supérieurs de l'acide acétique se préparent aisément. Ont été obtenus :



V. THOMAS.

Réponse à la communication de D. Holde et F. Schwarz : Sur l'hydrolyse du palmitate de sodium; R. COHN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1307-1309; 13.4.1907). — Article de polémique. R. MARQUIS.

Nouvelle réponse à M. R. Cohn à propos de l'hydrolyse du palmitate de sodium; D. HOLDE et F. SCHWARZ (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2460-2462; 8.5.1907).

Sur les éthers-sels des acides gras avec les deux phytostérines de la graisse de Calabar, et sur les dérivés analogues de la cholestérine, qui possèdent trois phases liquides stables; F. M. JÆGER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 311-357; 1907). — Long mémoire dont les principales conclusions sont les suivantes :

1° Il y a un certain nombre de corps organiques, qui fondent successivement en trois liquides différents, qui sont tous trois en équilibre stable par rapport à la phase solide entre certaines limites de T; 2° Les transitions de ces phases liquides, l'une dans l'autre, peuvent être irréversibles à un certain degré; 3° Il y a des substances cristallisées qui peuvent être chauffées au-dessus de leur point de fusion sans phase liquide isotrope; 4° Le phénomène de liquides anisotropes se produit chez la plupart des éthers-sels de la cholestérine et des deux phytostérines de la graisse de Calabar.

M. SOMMELET.

Synthèse des graines. I. Glycérides symétriques; Ad. GRÜN et P. SCHACHT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1778-1791; 27.4.1907). — Voir *Bull.*, t. 36, p. 451. — Les auteurs ont fait la synthèse d'un certain nombre de diglycérides symétriques et de triglycérides mixtes. De leur étude, ils ont dégagé les points suivants. : 1° Dans la préparation des diglycérides par l'action de l'ac. glycérine-disulfurique sur les acides gras, le rendement est d'autant plus faible que le poids moléc. de l'acide est plus petit. Ceci paraît tenir à ce que les glycérides formés donnent avec l'acide libre des produits d'addition qui empêchent l'éthérification. Les auteurs ont pu isoler le composé d'addition $C^3H^5(OH)(O-CO-C^{13}H^{27})_2 + 2C^{13}H^{27}CO^2H$. — 2° Trois triglycérides, la β -lauro- α -distéarine, la β -myristo- α -distéarine et la β -myristo- α -dilaaurine, existent chacun sous deux formes : l'une facilement sol. ayant le point de fusion le plus bas, l'autre moins sol. ayant un point de fus. double (le corps fond à peu près au même point que la première forme, puis se solidifie pour fondre plus haut). De ces deux formes, la première (celle à bas point de fusion) peut être transformée dans l'autre (par amorçage d'une sol.) mais l'inverse n'a pas lieu. Après fusion et solidification, les triglycérides à double point de fusion n'en ont plus qu'un qui est pour la laurodistéarine et la myristodilaaurine le point de fusion le plus haut, et pour la myristodistéarine et l'oléodistéarine le point de fusion le plus bas. — 3° Certains diglycérides se présentent aussi sous deux formes dont la production dépend du mode de préparation ; ainsi l' α - α -dilaaurine obtenue par action de l'ac. glycérine-disulfurique sur l'ac. laurique est et reste liquide tandis que l' α - α -dilaaurine obtenue par action de la dichlorhydrine sur le laurate de K est solide et f. à 55°. — 4° Un phénomène analogue se présente pour certains triglycérides, par ex. l' α -lauro-dimyristine qui existe sous deux formes, l'une liquide, l'autre f. à 43°5.

α -Distéarine. Déjà décrite (*loc. cit.*). Le pt de f. de la substance récemment crist. est 76° ; après plusieurs mois, il devient 74°5. — **β -Acéto- α -distéarine.** Par action de l'anhyd. acétique sur le corps précédent ; sol. dans l'éther et $CHCl_3$, peu sol. dans l'alcool, f. à 56°5. — **β -Oléo- α -distéarine.** Obtenue en chauffant à 170°, dans un courant de CO_2 et sous une pression de 20 à 25 mm., la distéarine avec l'anhyd. oléique ; f., récemment préparé, à 42° ; après un an : f. à 41° et à 55° ; après une 1^{re} fusion, f. à 42°. — **β -Lauro- α -distéarine.** Préparée comme le corps précédent. Le produit brut se scinde par crist. dans l'éther en deux formes : 1° *Forme instable* ; très facilement sol. dans le chloroforme, l'éther, le benzène, peu sol. dans l'alcool ; f., récemment crist., à 53°5 ; f., après une

1^{re} fusion, à 52°,5 ; se transforme dans la forme stable quand on amorce à plusieurs reprises, avec des germines de celle-ci, une sol. éthéro-alcoolique ou benzénique. 2^o *Forme stable* ; très sol. dans le chloroforme, moins dans l'éther, peu sol. dans le benzène, très peu sol. dans l'alcool bouillant ; f. à 56°,5 et 68°,5 ; f., après 1^{re} fusion, à 66°,5. — β -*Myristo- α -distéarine*. La *forme instable* f. à 57° et, après 1^{re} fusion, à 55°,5. La *forme stable* f. à 58°,5 et 65°, et, après 1^{re} fusion, à 58°,5. Si l'on recrist. dans l'éther le produit solidifié après fusion, on retrouve le pt de f. double, 57° et 65°. — *Dimyristine*, par action de l'ac. glycérine-disulfurique sur l'ac. myristique, f. à 63° ; donne avec l'ac. myristique un produit d'addition $C^{31}H^{51}(OH)(O.CO.C^{13}H^{27})^2 + 2C^{13}H^{27}.CO^2H$, f. à 53°,5. — β -*Acéto- α -dimyristine*. Crist. dans l'éther, partie en aig. f. à 41°,5, partie en cristaux indistincts f. à 46°,5 ; au bout de qq. mois, les aig. f. aussi à 46°,5. — β -*Lauro- α -dimyristine*. Grains microcristallins f. à 46°,5. — *Dilaurine*. Obtenue par act. de l'ac. laurique sur l'ac. glycérine-disulfurique, elle est liquide. Obtenue par act. de la dichlorhydrine sur le laurate de K, elle f. à 55°. La forme liquide se solidifie très lentement au contact d'un fragment de la forme solide. — β -*Myristo- α -dilaurine*. Obtenue sous deux formes par action du chlorure de myristyle sur l' α -dilaurine. *Forme instable* f. à 32°. *Forme stable* f. d'abord indistinctement, puis à 39°,5. Le mél. des deux formes f. à 32° et à 38°,5, et, après 1^{re} fusion, à 36°,5. — β -*Laurodimyristine*. Se forme dans la même réaction que le corps précédent, par suite du déplacement d'un radical lauryle par un myristyle Huile jaune. Le même corps, préparé par act. de la dimyristochlorhydrine sur le laurate de K, est solide et f. à 43°,5. — β -*Stéaro- α -dilaurine*. Par le chlorure de stéaryle et la dilaurine. F. à 37°,5. — β -*Lauro- α - β -distéarine*. Se forme en même temps que le corps précédent. F. à 52°,5 et, longtemps après la préparation, f. à 49°,5.

R. MARQUIS.

Synthèse des graisses. II. Glycérides dissymétriques et leur dégradation ; Ad. GRUN et E. THEIMER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1792-1801 ; 27.4.1907). — *Distéaro- α -chlorhydrine*. On chauffe 3 h. à 70° une sol. de 1 p. d'ac. stéarique dans 2 p. d'ac. SO^4H^2 conc. avec la qqté calculée d'ac. α -chlorhydrine-disulfurique. La masse est reprise par l'éther, puis additionnée d'eau. La sol. étherée est évaporée. Pour purifier le produit brut, on le dissout dans l'alcool, neutralise par KOH et évapore à sec. Le résidu, mélangé de $CaCl^2$ en poudre, est épuisé au chloroforme. La sol. chloroformique étant distillée, on reprend par l'éther, filtre et laisse cristalliser. Grains

mous (éther) f. à 56° et, après une 1^{re} fusion, à 41°. — α . β -*Distéarine*. On l'obtient en chauffant le composé précédent avec du nitrure d'argent à 120° dans un courant d'hydrogène. F. à 78°, 2. — α -*Acéto- α . β -distéarine*. F. à 44° et, après solidification, à 43°. Après plusieurs semaines, le pt de f. est devenu 48° et 43° après une 1^{re} fusion. — α -*Lauro- α . β -distéarine*. F. à 49°. — α -*Myristo- α . β -distéarine*. F. à 52° et 62°; après 1^{re} fusion, f. à 59°. — *Dimyristo- α -chlorhydrine*. F. à 29°. — α . β -*Dimyristine*. F. à 64°, 5. — α . α -*Dimyristine*. F. à 55° et 61°. Après une 1^{re} fusion, f. à 61°. — α -*Lauro- α . β -dimyristine*. F. à 45°; après plusieurs semaines, f. à 43°, 5. — *Dilauro- α -chlorhydrine*. Aig. microscopiques f. à 24°. — α -*Myristo- α . β -dilaurine*. F. à 41°, 5 et, après 1^{re} fusion, à 36°, 5. — α -*Stéaro- α . β -dilaurine*. F. à 46°.

Dégradation de la distéaro- α -chlorhydrine. — 13^{gr}, 5 de substance sont chauffés à 70°, pendant 2 heures, avec 21 gr. d'ac. SO⁴H² à 98 0/0. Les produits de la réaction sont l'ac. stéarique, la monostéarine f. à 80° (f., après 1^{re} fusion, à 74°) et la monostéaro-chlorhydrine.

R. MARQUIS.

Sur les acides non saturés de la série sorbique et leur transformation en hydrocarbures cycliques ; O. DÆBNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 146-147; 1907). — III. *Cyclooctadiène et tricyclo-octane*. — L'auteur avait indiqué (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 30, p. 595; 1903) pour un carbure C⁸H¹², obtenu par chauffage avec BaO de l'ac. β -vinylacrylique, l'une ou l'autre des deux formules suivantes :



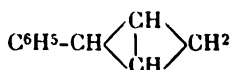
Willstaetter et Veraguth (*D. ch. G.*, t. 38, p. 1975; 1905). *Bull. Soc. chim.*, t. 36, p. 413; 1906) ayant obtenu dans la méthylation à fond de la pseudopelletiérine un hydrocarbure C⁸H¹², possédant nettement vis-à-vis de Br et de MnO⁴K le caractère de corps non saturé et auquel revient, selon toute vraisemblance, la formule (II) d'un *cyclooctadiène*, le carbure de Dæbner qui ne fixe pas Br doit être représenté par la formule (I) d'un *tricyclooctane*.

M. SOMMELET.

Sur les acides non saturés de la série sorbique et leur transformation en hydrocarbures cycliques ; O. DÆBNER et G. SCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 148-153; 1907) (IV). — Voir D.

ch. G., t. 35, p. 2129; 1902, et t. 36, p. 4318; 1903. *Bull. Soc. chim.*, t. 30, p. 595; 1903, et t. 34, p. 144; 1905.

L'acide cinnaménylmalonique jaune (f. 208°) de Stuart (*Chem. Soc.*, t. 49, p. 565), distillé à sec avec BaO²H² desséchée, a fourni trois fractions : 1° un hydrocarbure C¹⁰H¹⁰ cristall. de l'éther en feuillets incolores f. à 25° et Eb₁₂ = 118-122°, décolorant une sol. chl. de Br, et identique au *phényldicyclobutène*



2° un hydrocarbure C²⁰H²⁰ huileux jaune verdâtre, avec fluorescence bleue, Eb₁₂ = 204-206° sans action sur Br ou MnO⁴K; c'est

le *diphényltricyclo-octane* : $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5\text{-CH-CH-CH-CH}^2 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{C}^6\text{H}_5\text{-CH-CH-CH-CH}^2 \end{array}$; 3° un hydrocarbure jaune brun visqueux C³⁰H³⁰.

L'acide cinnaménylmalonique blanc (f. 178°) de Liebermann (*D. ch. G.*, t. 28, p. 1438; 1895) peut être obtenu par insolation de l'acide jaune; il a fourni par dist. sèche avec BaO²H² sec : 1° du *phénylbutadiène*; 2° du *diphényltricyclooctane* (voir la form. précéd.); 3° un carbure C¹⁸H¹⁸, vraisemblablement le *diphénylbicyclohexane*

$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5\text{-CH-CH-CH}^2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{C}^6\text{H}_5\text{-CH-CH-CH}^2 \end{array}$ crist. de C²H⁶O, en aig. brill. f. à 56° et bouil.

à 212-215° sous 12 mm.; 4° un carbure C³⁰H³⁰, identique ou seulement isomère avec la 3° fraction provenant de l'acide jaune.

M. SOMMELET.

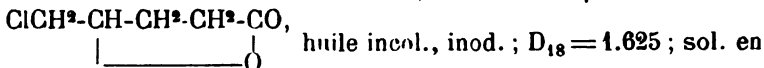
Sur quelques sels mercuriques d'acides organiques; A.-D. DONK (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 214-217; 1907). — La sol. aq. d'ac. glycolique neutralisée par HgO fournit le *glycolate mercurique* qui s'unit à 1 mol. HgCl² pour donner un sel dont la sol. aq. donne par NO³Ag un ppté blanc, puis jaunâtre, sol. en NO³H; s'il y a excès de NO³Ag, le ppté est AgCl qui ne se dissout plus. L'acétate, le propionate, le succinate mercurique forment aussi avec HgCl² des comb. doubles.

M. SOMMELET.

Sur la δ-chloro-γ-valérolactone et quelques corps voisins; Hermann LEUCHS et Oscar SPLETTSTÖESSER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 301-310; 1907). — Tandis que l'éther chlorovalérolactone-car-

bonique $\text{ClCH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH(CO}^2\text{C}^2\text{H}_5\text{)-CO}$ traité par les alcalis,

remplace son Cl par un OH, à chaud, il y a à froid simplement saponif. du $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$; ce dernier effet est aussi produit par une ébull. d'une heure avec HCl ($d = 1.19$), on obtient ainsi l'*acide chlorovalérolactone-carbonique* huileux, accompagné d'une subst. crist. insol. dans l'éther. L'acide chauffé dans le vide, perd CO^2 et fournit à $132-135^\circ$ sous 12 mm., la δ -chloro- γ -valérolactone



huile incol., inod.; $D_{18} = 1.625$; sol. en

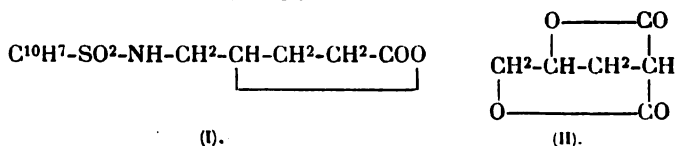
$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$, éther, C^6H^6 , CHCl^3 , peu dans l'éther de P et H^2O ; sol. à chaud dans les carbonates, sol. avec formation de sels d'oxyacides dans les alcalis et NH^3 . Le sel ammoniacal chauffé en sol. aq. à 100° , en tube scellé, fournit par départ du Cl la δ -oxy- α -pipéridone



$\begin{array}{c} | \\ \text{NH} \end{array}$ — $\begin{array}{c} | \\ \text{CO} \end{array}$ — $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}^2 \end{array}$ crist. d'un mélange à P-E. d'alcool et d'éther

acétique, f. $145-146^\circ$ (corr.) sol. en H^2O et $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$, peu sol. dans éth. acét. et CHCl^3 , insol. en C^6H^6 , éth. et éth. de P; distille sans déc. dans le vide. Après ébull. avec 2 mol. NaOH dil., elle fournit un sel d'oxyaminoacide que $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{-SO}^2\text{Cl}$ permet de transf. en δ -(β)-*naphtalène-sulfamino- γ -valérolactone* (I), f. à $141-142^\circ$. La méthylamine transforme à 100° la δ -chlorovalérolactone en *N-méthyl- δ -oxy- α -pipéridone* huile épaisse, incol., bouill. à $193-195^\circ$ sous 13 mm.; après éb. avec un alcali, elle fournit par $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{-SO}^2\text{Cl}$ un *dérivé naphtylsulfoné* en tables hexag. f. à $82-83^\circ$.

Le produit access. crist. formé lors de la saponif. chlorhyd. de l'éther chlorovalérolactone-carbonique n'est autre que la *dilactone de l'acide γ - δ -dioxypromylmalonique* (II);



crist. incol. f. à $179-180^\circ$ (corr.) peu sol. en H^2O froide, plus à chaud, peu sol. en $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$, éth., éth. acét., très peu en éth. de P., C^6H^6 , CHCl^3 , assez sol. dans l'acétone; facile attaqué par les alcalis caustiques, mais non par les carbonates, non éthérifié par l'alcool chlorhydrique. CH^3OH ammoniacal transf. à 100° cette dilactone en *diamide β - γ -dioxypromylmalonique*, prismes f. à $168-169^\circ$ (corr.) identique à la comb. préparée par Traube et Lehmann (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 28, p. 551; 1902) à partir de l'éther δ -oxy- γ -valérolactone-carbonique. La dilactone fournit avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{-NH-NH}^2$ la *bisphénylhydrazide β - γ -dioxypromylmalonique* en aig. soyeuses, peu sol.

ou même insol. dans les solv. ord., f. 214° (corr.) avec déc., identique à celle qu'on peut obtenir de l'éther δ -oxy- γ -valérolactone-carbonique. Cette dilactone en sol. bromhydr. fournit avec 2,2 at. de Br la dilactone de l'acide α -bromo- γ - δ -dioxypopylmalonique f. à 186-187° (corr.), et par 4,4 at. de Br l' α,α,δ -tribromo- γ -valérolactone en aig. réunies en étoiles f. à 84-85°.

M. SOMMELET.

Sur les acides α - γ -dioxylglutariques; H. KILIANI et O. MATTHES (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1238-1242; 1907). L'ac. isosaccharinique fournit par NO^3H un ac. tribasique qui, par perte de CO^2 engendre un ac. α - γ -dioxylglutarique (*D. ch. G.*, t. 18, p. 631; 1885; *ibid.*, t. 18, p. 2516; 1885; *ibid.*, t. 35, p. 2367; 1902). — L'acide générateur $(\text{HO}^2\text{C})^2=\text{COH}.\text{CH}^2.\text{CHOH}.\text{CO}^2\text{H}$ ne renf. qu'un carbone asym. tandis que l'ac. dioxylglutarique en contient deux. Il en résulte pour ce dernier une forme inactive par nature et une forme active.

Les auteurs indiquent une légère modif. au procédé de déd. déjà indiqué de l'ac. isosaccharinique (*D. ch. G.*, t. 38, p. 2671; 1905. *Bull. Soc. chim.* [3], t. 36, p. 650; 1906). L'ac. est transf. en sel de Na, puis en sel de Ca; la crist. du sel de Ca de l'ac. inactif est rapide, le sel de Ca de l'acide actif plus sol. est obtenu après concentr. à 1/2 et addition de 1/3 d'alcool.

L'ac. retiré du 1^{er} sel est *inactif* en sol. conc.; il est identique à l'ac. déjà décrit; mais, contrairement à ce qui a été avancé, cet acide à fonction lactonique est anhydre. *Sel d'Ag.*, aig. soyeuses, anhydres. *Sel de brucine acide*, crist. f. à 238° (déc.) de comp. $(\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^6.\text{C}^{23}\text{H}^{26}\text{N}^2\text{O}^4)^2\text{H}^2\text{O}$. *Sel neutre* f. 222-223° après dessicc. à 100°. — L'ac. dioxylglutarique retiré du 2^e sel crist. facilement et f. à 125°; dextrogyre et sans fonction lactonique; *sel de Ca*, renf. 3 H^2O ; *sel de Zn* séché à l'air, 2 $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6\text{Zn}$, 7 H^2O , séché dans le vide il retient 3/2 H^2O , anhydre à 100°; *sel de Cu*; *sel d'Ag*; *sel de quinine* $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^6(\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2)_4\text{H}^2\text{O}$ f. 156°; *sel acide de brucine* retient 3,5 H^2O , f. 151°, $[\alpha] = -24^\circ 4$; *sel neutre* (retient 7 H^2O), hydraté f. à 128-129°, anhydre f. 203°.

M. SOMMELET.

Sur les acides oxyfumariques et oxymaléiques; A. WOHL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2282-2293; 8.6.1907). — Ce mémoire sert d'introduction aux mémoires suivants. — I. L'auteur et Esterlin ont montré (*Bulletin*, t. 28, p. 316) que l'action de la pyridine sur l'anhydride diacétyltartrique donnait naissance au sel de pyridine de l'anhydride oxymaléique. Ce sel, traité par l'acide sulfurique, fournit, suivant la concentration de l'acide, l'une ou l'autre

dine, dans une sol. refroidie à -20° de 4 cc. d'aniline, dans 5 cc. d'alcool absolu. La tempér. ne doit pas dépasser -15° . Le liquide clair est versé dans 16 cc. HCl 5.N. Il se ppte une masse crist. qu'on essore et qu'on crist. dans le benzène bouillant. F. à $112-113^{\circ}$, se colore en rouge foncé par FeCl_3 ; le *sel de Na* f. à $156-158^{\circ}$ (déc.). — *Acide oxyfumarilique*. On le prépare comme le précédent, mais on verse le produit de la réaction dans 10 cc. SO^4H^2 10.N, on extrait ensuite à l'éther et évapore ce dernier. F. à $141-142^{\circ}$, se colore en rouge foncé par FeCl_3 . — Les deux acides oxyfumarilique et oxymaléinanilique peuvent être transformés l'un dans l'autre. Pour cela, on en fait les sels d'aniline en opérant à -20° en solution alcoolique, puis on verse la sol. obtenue soit dans HCl 5.N, soit dans SO^4H^2 10.N. Si l'on dépasse -13° lors de la préparation du sel d'aniline, il y a dégagement de CO^2 et formation d'anilide pyruvique. — *Mono-dibenzylamide oxymaléique*. On chauffe à 60° 1 gr. de sel de pyridine avec 2 gr. de dibenzylamine et 10 cc. d'alcool absolu jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus CO^2 . On ajoute ensuite 5 cc. d'ac. HCl 5.N. Le ppté formé est essoré, lavé à l'eau et extrait à l'éther exempt d'alcool. La sol. étherée abandonne le produit qu'on recrist. dans le benzène. F. à 147° (déc.).

R. MARQUIS.

Sur l'anhydride et l'anile de l'acide oxymaléique; A. WOHL et W. FREUND (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2300-2308; 8.5.1907). — L'anhydride oxymaléique s'obtient à l'état cristallisé en traitant son sel de pyridine par HCl sec, au sein de l'éther anhydre, en prenant les plus minutieuses précautions pour éviter l'accès de l'humidité. Il forme des aig. jaunâtres qui fondent vers 85° en se décomposant et en donnant un corps qui ne fond plus qu'à 120° .

Phénylimide oxymaléique $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CO} \\ \parallel \\ \text{C}(\text{OH}) - \text{CO} \end{array} \text{N.C}_6\text{H}_5$. On l'obtient en traitant à $40-43^{\circ}$ l'ac. oxymaléinanilique (voir le mémoire précédent) par le chlorure d'acétyle. Après 5 à 6 h., on évapore l'excès de chlorure d'acétyle, on essore le résidu et le lave à l'éther, puis on dissout dans l'acétone, filtre et ppte par CS_2 . On obtient ainsi un corps blanc qui jaunit rapidement, sous l'influence de l'humidité, en se transformant en xanthoxalanile. Son *dérivé acétylé* f. à 126° . — Le xanthoxalanile, obtenu en chauffant la phénylimide oxymaléique avec un peu d'eau, est un corps jaune qui se transforme en une modification rouge par le broyage ou par chauffage à haute température. Traité par l'aniline, il fournit la *phénylimide*

anilidodimaléique, corps blanc insol. dans les solvants usuels, se décomposant au-dessus de 260°. — *Mono-p-toluide oxymaléique*. Se prépare comme l'ac. oxymaléinanilique. Chauffé lentement, ce corps se déc. dès 99°; chauffé rapidement, il f. à 114° (déc.). — *p-Tolylimide oxymaléique*. Elle est plus stable que la phénylénimide et se déc. 40° plus haut. Son anhydride f. à 263-264°. — *p-Toluide p-toluidoacrylique*. On la prépare en chauffant au B.-M. 2 gr. de sel de pyridine avec une sol. de 2 gr. de p.-toluidine dans 5 cc. d'alcool absolu jusqu'à cessation de dégagement gazeux. Le composé crist. par refroidissement. F. à 150°. — *p-Toluide pyruvique*. On chauffe le composé précédent au B.-M. avec HCl 5.N. F. à 109°.

R. MARQUIS.

Mesures relatives aux acides oxymaléique et oxymaléique ;
A. WOHL et **P. CLAUSMER** (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2308-2312; 8.5.1907). — *Chaleurs de combustion à volume constant*. Ac. oxymaléique : 286^{cal},58. Ac. oxymaléique : 275^{cal},78. — *Chaleurs de combustion à pression constante*. Ac. oxymaléique : 284^{cal},9. Ac. oxymaléique : 274^{cal},10. — *Chaleurs de formation*. Ac. oxymaléique : 230^{cal},3. Ac. oxymaléique : 241^{cal},1. — *Mesures de conductibilité*. Ac. oxymaléique : $K = 0.276$. Ac. oxymaléique : $K = 0.2505$. — *Réfraction moléculaire*. Elle a été déterminée pour les raies D, C et F en opérant avec des sol. soit dans l'alcool propylique, soit dans l'eau. Les valeurs trouvées concordent avec celles calculées pour la formule énolique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}=\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}^2\text{H}$.

R. MARQUIS.

Une nouvelle synthèse de l'éther γ -monochloro-acétylacétique (I) ;
M. PICHA (*Mon. f. Ch.*, t. 27, p. 1245-1251; 31.12.1906). On chauffe dans un ballon muni d'un réfrigérant 120 gr. de monochloracétate d'éthyle et 10 gr. d'amalgame d'aluminium. Il se dégage HCl et il se produit une vive réaction; le produit se transf. en un liquide brun épais que l'on décomp. par l'ac. sulfurique étendu. L'huile est rassemblée par de l'éther et on précipite le dérivé β -cétonique sous forme de son sel de cuivre en ajoutant la quantité théorique d'acétate de cuivre finement pulvérisé à la sol. étherée. L'éther étant chassé, il reste le sel que l'on purifie par crist. dans la benzine; il forme des aiguilles vertes f. à 163°. Lespieau indique 168° (*C. R.*, t. 127, p. 965).

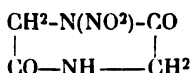
En décomp. le sel de cuivre par l'ac. sulfurique étendu au b.-m., on obtient l'éther γ -monochloroacétylacétique à l'état de pureté.

A. WAHL.

Sur les amides de l'acide pyruvique; A. WOHL et L. H. LIPS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2312-2315; 8.5.1907). — *Méthylanilide pyruvique*. On l'obtient en traitant par la méthylaniline, en sol. benzénique, le sel de pyridine de l'anhyd. oxymaléique. Ce corps f. à 152-153°; il est monomoléculaire; il est sol. dans les alcalis et reprecipitable sans altération par les acides. — La *diéthylamide pyruvique* bout à 100° sous 18^{mm},3.

R. MARQUIS.

Sur la nitration du glycinanhydride; A. D. DONK (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 207-213; 1907). — L'anhydride du glycolle se dissout avec un fort échauffement dans 5 fois son poids de NO³H réel, sans oxydation. On obtient par évap. soit au B.-M., soit dans le vide une subst. crist. hygroscopique, devenant brune à 175° et se déc. à 235°, dont la sol. aq. est acide: c'est un *nitrate* (mononitrate d'après le titrage de la sol. aq.). Traité par l'anhyd. acétique, ce nitrate se transf. en *mononitroglycinanhydride*



peu sol. en éth., éth. acét., acétone, alcool. crist. de CH³OH bouill. (qui à la longue décomp. le prod.) en aig. incol. se colorant à 160°, f. à 164°; KOH méthylalcool. le transf. en *sel bipotassique de l'acide nitraminoacétylaminoacétique* d'où on peut isoler l'*acide* lui-même NO²-NH-CH²-CO-NH-CH²-CO²H se colorant vers 140° et se déc. vers 153°.

Le glycylglycine fournit par NO³H réel un nitrate stable non transf. par l'anhyd. acétique en dérivé nitré. Le mononitroglycinanhydride n'a pas pu être nitré une deuxième fois. M. SOMMELET.

Sur le chlorure de l'acide acéthydroxamique; Heinrich WIELAND (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1676-1680; 27.4.1907). — Ce chlorure: CH³-C(=NOH)Cl a été préparé de la façon suivante: 10 gr. d'acétaldoxime dissous dans 40 cc. HCl à 5 0/0 sont traités par un courant modéré de chlore en refroidissant fortement. On arrête l'opération lorsque l'augmentation de poids est de 12 gr. Après quelques heures, on agite 2 fois avec de l'éther, puis on sature de SO⁴Am³ et extrait de nouveau 8 fois à l'éther. Les extraits étherés, lavés à l'eau et séchés, sont distillés dans le vide à une temp. non supérieure à 25°. Le résidu huileux cristallise dans un mél. réfrigérant. Rendement 14 gr.

Traité par l'hydrazine, le chlorure acéthydroxamique donne

l'amino-diméthyltriazol : $\text{CH}^3\text{-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N-N} \\ \searrow \text{N-NH}^2 \end{array} \text{C-CH}^3$. Avec les amines, il

forme des amidoximes; la réaction a été faite avec l'aniline qui fournit l'acétanilidoxime $\text{CH}^3\text{-C(=NOH)-NH-C}^6\text{H}^5$, avec la phénylhydrazine qui fournit le corps $\text{CH}^3\text{-C(=NOH)-NH-NH-C}^6\text{H}^5$ f. à 125° décrit par Bamberger, et avec la p-phénétidine qui donne l'acét-p-phénétididoxime, tables incol. (alcool) f. à 148° .

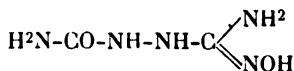
Le chlorure acéthydroxamique réagit sur le salicylate de Na, au sein de l'éther, pour donner l'oxime de l'acide acétylsalicylique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{O-C(=NOH).CH}^3 \end{array}$ qui crist. dans l'alcool en larges tables incol. f. à 100° .

R. MARQUIS.

Bromure de cyanogène et hydroxylamine (III); Heinrich WIELAND et Hugo BAUER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1680-1691; 27.4.1907. — Voir *Bull.*, t. 34, p. 132 et 1233). — I. *Dioxyguanidine et alcalis*. L'action des alcalis sur la dioxyguanidine fournit, lorsqu'on opère dans des conditions convenables, l'acide amino-azaurorique $\text{H}^2\text{N-C} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{NOH} \end{array} \text{N-NH-C-NH}^2$. La sol. fortement refroidie

de 3 gr. de bromhydrate de dioxyguanidine dans 10 cc. d'eau est additionnée goutte à goutte en agitant constamment d'une sol. de 3 gr. NaOH dans 8 cc. d'eau. La liqueur rouge sang est laissée 6 h. dans le mél. réfrigérant, puis 1 à 2 h. à la temp. ordinaire; elle est alors devenue rouge orangé. On l'acidule, en refroidissant et en agitant, par 5 cc. d'ac. acétique à 60 0/0. Il se sépare des cristaux jaunes qu'onessore et lave à l'eau glacée. Le rendement est de 0^{gr}.3 à 0^{gr}.5. Purifié par crist. dans l'eau bouillante, l'acide aminoazaurorique crist. en longues aig. rouge orangé à reflets bleus; il est insol. dans les solvants organiques. peu sol. dans l'eau froide. Il se décomp. avec explosion à 184° . Il se dissout dans les ac. minéraux en orangé, dans les alcalis et l'ammoniaque en rouge orangé foncé; la sol. ammoniacale abandonne par évaporation l'acide crist. en larges tables. La sol. aqueuse d'ac. aminoazaurorique est colorée en brun rouge par FeCl^3 ; elle donne un ppté rouge brique avec la sol. ammoniacale d'Ag, un ppté. brun rouge avec l'acétate de Cu; elle ne réduit pas la liq. de Fehling.

Réduit par H^2S en sol. aqueuse, l'ac. aminoazaurorique est transformé en monoxime de l'hydrazodicarbonamide



Ce corps crist. dans l'eau bouillante ou dans l'alcool étendu en aig. incol. qui se décomposent à 220°, insol. dans les solvants organiques, sol. dans les acides et les alcalis. Il est oxydé à froid par CrO_3 en sol. sulfurique en donnant une sol. orangée qui laisse bientôt déposer un corps brun amorphe en dégagant de l'azote. Le brome en sol. alcaline provoque aussi une oxydation avec formation d'un corps orangé peu stable; de même l'ac. nitrique. Traitée par l'ac. nitreux à froid en sol. aqueuse, l'oxime de l'hydrazodicarbonamide se transforme en un corps rouge qui est la *c-ni-*

troso-dihydrotétrazol-N-carbonamide $\begin{array}{c} \text{H}^2\text{N}-\text{CO}-\text{N}-\text{NH} \\ | \\ \text{HN}-\text{N} \end{array} \geq \text{C}-\text{NO}.$ Ce corps détone vers 180-182° et aussi par le choc, il se dissout dans les alcalis en rouge: la sol. ammoniacale d'Ag donne un sel rouge foncé. Chauffé avec SO^4H^2 à 10 0/0, il perd de l'azote et donne un sulfate jaune d'une base non étudiée.

Lorsqu'on chauffe à l'éb. la sol. de 1 gr. d'ac. aminoazaurorique dans 20 cc. d'HCl à 18 0/0, il se dégage de l'azote et CO², la sol. se colore en vert foncé puis en jaune clair. On laisse alors refroidir et il cristallise le *chlorhydrate de l'isonitrosoaminodihydratétrazine* NH²-C $\begin{smallmatrix} \text{N}=\text{N} \\ \text{N}-\text{NH} \end{smallmatrix}$ >C=NOH. Ce sel est stable et ne se décompose qu'au-dessus de 350°.

II. *Benzoylation de la dioxyguanidine*. Cette opération, effectuée en présence de CO_3NaH , fournit principalement de la *dibenzoylazo-*

$$\text{xydicarbonamidoxime} \quad \text{C}^6\text{H}_5\text{-CO-O-N=C-N-N-C=N-O-COC}^6\text{H}_5$$

et de la *dibenzoyloxyguanidine* $\text{NH}^2 \cdot \text{C}=\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{COC}^6\text{H}^5$. Le premier

de ces corps forme une poudre jaune microcristalline; il se décompose à 155°. Traité par un alcali, il se décompose en ac. benzoïque, azote et oxyurée. La dibenzoyloxyguanidine crist. en aig. (alcool) qui se déc. à 162-163°; traitée par un alcali, elle se décompose en

ac. benzoïque et phénylaminoazoxime

$$\begin{array}{c} \text{NH}^2\text{-C=N} \\ | \quad \text{>O} \\ \text{N=C-C}^6\text{H}_5 \end{array} \quad \text{f. à } 164^\circ.$$

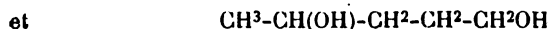
Parmi les produits de la benzylation, on trouve aussi de l'ac. dibenzhydroxamique. R. MARQUIS.

Contribution à l'étude de la question de l'action de l'acide azoteux sur la pentaméthylène-diamine; M. DEMJANOW et M. DOJARENKO (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2589-2594; 8.5.1907). — Les

conclusions de ce travail sont les suivantes : 1° Tous les composés formés par l'action de NO^2H sur la pentaméthylène-diamine possèdent le même nombre d'atomes de carbones que celle-ci. Il se forme un mélange d'isomères de composition C^5H^8 , $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}$ et $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}^2$. 2° Parmi ces isomères, les composés



se forment en quantités prépondérantes. Les composés



se forment en faible proportion.

R. MARQUIS.

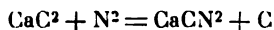
Sur quelques dérivés de la diamino-acétone (diamino-1.3-propanone); A.-P.-N. FRANCHIMONT et H. FRIEDMANN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 223-227; 1907). — Le chlorhydrate de diaminoacétone retient 1.5 H^2O quand il crist. de H^2O un peu chlorhydrique; ppté par $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$ de sa sol. aq., ou cristallisé d'une sol. chaude dans $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^2$ faible, il est anhydre.

Acétone-1.3 diuréthane méthylique $\text{CO}=(\text{CH}^2-\text{NH}-\text{COOCH}^3)^2$ par le chlorh. de diamino-acétone et ClCO^3CH^3 en sol. aq. en présence d'alcali, de CO^3Na^2 ou même de $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Na}$; crist. f. à 154° , sol. en HCl fort; il n'y a hydrolyse que si on chauffe en tube scellé à 100° ; NO^2H fournit l'acétone-dinitro-1.3-uréthane méthylique $\text{CO}=[\text{CH}^2-\text{N}(\text{NO}^2)-\text{COOCH}^3]^2$. Diacétamino-1.3-acétone par le chlorhydrate de diaminoacétone, $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{Na}$ fondu et l'anhyd. acét.; crist. (de l'alcool) f. à 200° .

M. SOMMELET.

Formation de la calcium-cyanamide et du carbure de calcium; E. RUDOLFI (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 170-184; 17.6.1907). — Étude de l'action de l'azote sur le carbure de calcium commercial, et essai de préparation de la calcium-cyanamide à partir de la chaux, du charbon et de l'azote.

La formation de la calcium-cyanamide, d'après la réaction,



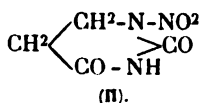
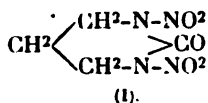
se produit déjà vers 700° : le rendement s'élève avec la température; avec l'azote humide, il est moins bon qu'avec l'azote desséché sur SO^4H^2 . A 1000° par ex., le rendement atteint après 2 h. 12,69 0/0 dans le premier cas, 21,11 dans le second. Le rendement est

considérablement augmenté lorsqu'au lieu d'opérer avec CaC_2 , on opère sur des mélanges de carbure et de chlorure. C'est ainsi qu'à 1000° , avec un mélange de 62 p. CaC_2 et 18,7 CaCl_2 , on peut obtenir après 2 h. un rendement de 51,45 0/0. L'emploi d'autres sels halogénés de Ca augmente aussi le rendement. Afin de se rendre compte si la formation de la calcium-cyanamide à partir des éléments se produit directement ou seulement par l'intermédiaire du carbure de calcium, l'auteur a déterminé la température de formation de ce dernier. On peut fixer cette température à $1800-1819^\circ$ (pression de $\text{CO} = \frac{P_{\text{atm.}}}{5}$).

La cyanamide se produit par contre à température notablement plus basse entre $1738-1753^\circ$ sous une pression de CO de $1/10$ d'atmosphère; le calcul montre que, dans les mêmes conditions expérimentales, cette température est celle où se produirait le carbure de calcium, si bien qu'on en peut conclure que la formation de la cyanamide résulte de l'action de l'azote sur le carbure primitivement produit. Du reste, dans les produits de la réaction, on rencontre toujours côte à côte cyanamide et carbure; quand l'un manque, l'autre manque également. Par traitement à l'eau, les produits de la réaction se décomposent avec dégag. tumultueux de C_2H_2 .

V. THOMAS.

L'action de l'acide azotique réel sur la triméthylène urée et sur l'hydro-uracile; A.-P.-N. FRANCHIMONT et H. FRIEDMANN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 218-222; 1907). — Travail entrepris à propos des recherches précédentes de Donk sur l'action de NO_3H réel sur le glycyanhydride, en vue de vérifier si quelques composés semblables subiraient la même transf. La triméthylène-urée de Fischer et Koch (*Lieb. Ann.*, t. 232, p. 224), nitrée par NO_3H réel fournit un dinitré (I)

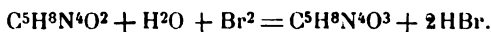


qui bouilli avec H_2O fournit CO_2 + triméthylènedinitramine. L'hydro-uracile, dans les mêmes cond., se transf. en un mononitré (II), en crist. f. $155-158^\circ$, peu sol. en éth., ligroïne, C_6H_6 , CHCl_3 , CCl_4 . Bouilli avec H_2O , il dégage CO_2 et engendre la β -nitraminopropionamide $\text{NO}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CONH}_2$ en crist. (de $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ chaud) f. à 122° , qui est saponifiée en ac. β -nitraminopropionique par NaOH

à 10 0/0; cet acide f. à 73° et se comporte comme bibasique; *sel de Ba* $C^3H^4O^4N^2Ba + H^2O$ peu sol. en eau froide; la sol. aq. fournit par NO^3Ag un ppté cristallisant d'une grande quantité d'eau bouill.; *sel argentique* $C^3H^4O^4N^2Ag^2$. M. SOMMELET.

Sur l'isopurone; J. TAFEL et P. A. HOUSEMAN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3743). — Des produits de la réduction électrolytique de l'acide urique, Tafel a isolé (*Bulletin* (2), t. 26, p. 749), outre la purone et l'acide tétrahydro-urique, une *isopurone* qu'on peut obtenir artificiellement par isomérisation de la purone, tandis que la transformation inverse n'est pas possible.

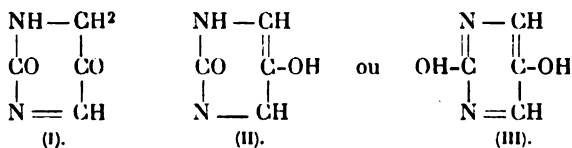
Les deux corps possèdent le même poids moléculaire correspondant à la formule $C^5H^8N^4O^2$; mais l'isopurone se distingue de son isomère par sa non-saturation; elle fixe le brome et même l'iode. L'action du brome en présence d'eau fournit de l'acide bromhydrique et un acide isolétrahydro-urique :



La solution bromée, traitée par la baryte, fournit un sel de baryte insoluble, de composition $C^4H^6N^2O^4Ba$, correspondant à un acide isomérique de l'uracile et de l'urée :

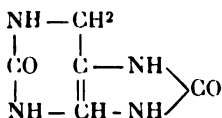


Des eaux-mères du sel de baryum insoluble, on extrait, outre l'urée, le β -*iso-uracile*. Ce dernier est un corps très stable, à fonction acétonique, qui semble devoir posséder la formule (I).



L' α -*iso-uracile* est beaucoup moins stable; c'est un acide beaucoup plus puissant que son isomère; il donne la réaction ferrique de l'isopurone. Les auteurs le considèrent comme l'isomère mono ou diénolique du β -*iso-uracile* (II) ou (III).

Les auteurs proposent pour l'*isopurone* la formule suivante :



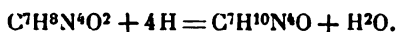
dont il est facile de comprendre le dédoublement par oxydation en urée et iso-uracile.

La réduction de l'acide urique se fait en solution dans l'acide sulfurique à 75 0/0 en refroidissant énergiquement. Le traitement des produits se fait selon la méthode décrite dans le précédent mémoire ; on se débarrasse de l'acide tétrahydro-urique au moyen de l'ammoniaque concentrée et l'on sépare la purone de l'isopurone par cristallisation dans l'eau.

L'acide *isotétrahydro-urique*, obtenu dans l'action consécutive du brome aqueux et de l'oxyde d'argent, brunit à 200° et se charbonne sans fondre. L' α - et le β -*iso-uracile* sont des substances peu solubles dans l'eau et sans point de fusion défini ; le second donne une *phénylhydrazone*.

L. BOUVEAULT.

Réduction de la théophylline et de la paraxanthine ; J. TAFEL et J. DODT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3752). — La théophylline, dissoute dans l'acide sulfurique à 30 0/0, est réduite dans un appareil à cathode de plomb. On emploie un courant de 12 amp. par décimètre carré de cathode. La réaction est la suivante :



La solution, neutralisée avec précaution par l'ammoniaque, abandonne la *désoxythéophylline*, qu'on fait cristalliser dans l'eau chaude. Elle fond peu nettement à 215-225°. En solution acétique, elle donne avec le brome un dérivé monobromé que la soude décompose en *oxythéophylline*. Cette base est soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, moins soluble dans l'acétate d'éthyle.

La paraxanthine, réduite dans des conditions identiques, fournit la *désoxyparaxanthine* (*diméthyl-1.7-désoxyxanthine*). Elle cristallise avec H_2O qu'elle ne perd pas dans le vide, mais seulement par chauffage à 100°. Elle se décompose sans fondre à 250°. Elle est peu soluble dans les dissolvants neutres. On a pu préparer un dérivé bromé et un dérivé hydroxylé, ce dernier soluble dans l'alcool et cristallisant avec $2H_2O$.

L. BOUVEAULT.

Acidité de la désoxyxanthine ; J. TAFEL et J. DODT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3757). — La *désoxyxanthine* est un acide notablement plus faible que la xanthine ; ses propriétés acides tiennent exclusivement au noyau glyoxalique (imidazolique) contenu dans sa molécule.

L. BOUVEAULT.

Sur la nature de la double liaison du carbone. Addition de brome ; H. BAUER et H. MOSER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 918-924 ; 9.13.1907). — Partant de cette idée que l'addition de Br aux composés non saturés pouvait, dans certaines conditions, être un phénomène réversible, les auteurs ont effectué quelques mesures relatives à l'action du brome sur le stilbène, le méthylstilbène et le nitrile α -phénylcinnamique.

Dans les deux premiers cas, la réaction est totale, très lente pour le stilbène. Dans le cas du nitrile α -phénylcinnamique, la réaction (effectuée en sol. tétrachlorocarbonique) atteint nettement un état d'équilibre, le dibromure formé pouvant se dissocier dans les conditions mêmes où il se forme. Cet équilibre est influencé par la lumière, la fixation du brome étant alors favorisée, ainsi qu'il résulte des chiffres relatifs au nitrile α -phényl-o.-nitrocinnamique.

R. MARQUIS.

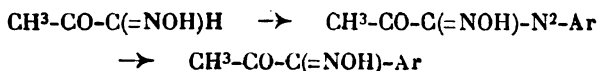
Emploi des sulfures d'ammonium et de sodium comme agents de réduction partielle des composés dinitrés et polynitrés aromatiques ; K. BRAND (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 74, p. 449-472 ; 30.11.1906). — On sait que la réduction du m.-dinitrobenzène à l'aide de Na^2S fournit principalement du m.-dinitroazoxybenzène et très peu de m.-nitraniline, tandis que l'inverse se produit quand on emploie une sol. de $(\text{NH}^4)^2\text{S}$ ou de $\text{NH}^4.\text{HS}$. Cette divergence dans les résultats est due, d'après l'auteur, à une différence de concentration des sol. en ions OH et en effet le m.-dinitrobenzène peut être réduit par Na^2S en m.-nitraniline si l'on a soin de diminuer l'action des ions OH en opérant dans un mél. d'alc. et d'éther acétique. Une sol. N/10 de NaHS, de concentration en ions OH beaucoup plus faible que celle de Na^2S fournit aussi presque quantitativement de la m.-nitraniline et des traces de m.-dinitroazoxybenzène ; il en est de même avec une sol. N/10 de Na^2S^5 .

Dans la réduction ménagée du m.-dinitrobenzène à l'aide de NH^4HS en prés. d'éther acétique, on peut isoler comme produit intermédiaire, la m.-nitrophénylhydroxylamine f. à 118°.

Avec NaHS on peut réduire en présence d'alc. et d'éther acétique le dinitro-2.6-toluène en *amido-2-nitro-6-toluène-1 f.* à 91°,5, le dinitro-2.4-toluène en *nitro-2-amido-4-toluène f.* à 77°,5 ; en sol. alcool. la dinitraniline-2.4 en *nitro-4-phénylènediamine-1.2 f.* à 196-198° avec un peu de nitro-2-phénylènediamine-1.4, l'acide picrique en présence d'un peu de CO^3Na^2 en *amino-1-dinitro-3.5-oxy-2-benzène*.

F. MARCH.

Préparation d' α -dicétones, à partir d' α -cétoaldoximes; nouvelle synthèse à l'aide des combinaisons diazoïques; W. BORSCHÉ (*D. ch. G.*, t. 40, p. 737-743; 1907).— Dans l'espoir de faire subir à certaines oximes une transf. équivalente à celle des aldéhydarylhydrazones en combin. formazyliques, l'auteur a fait réagir les comb. diazoïques sur quelques α -cétoaldoximes; les produits formés sont très instables et leur décomp. qui semble complexe s'effectue, pour une part, avec dégagement d'azote et production de monoximes d' α -dicétones mixtes grasses aromatiques :



α -Phényl- α -oximino- β -cétopropane $\text{H}^3\text{C}^6\text{-C(=NOH)-CO-CH}^3$; on fait agir une sol. de chlorure de diazobenzène sur une sol. d'isonitrosoacétone dans NaOH à 10 0/0; crist. de l'alc. méth. en feuillets un peu jaunâtres f. à 166-167° (voir Kolb, *Lieb. Ann.*, t. 291, p. 280; 1896); NH^2OH fournit la dioxime de l'acétylbenzoyle, transformable elle-même en peroxyde de la méthylphénylglyoxime, quand on l'oxyde par FeCy^6K^3 alcalin; SO^4H^2 à 10 0/0 élimine NOH et donne l'acétylbenzoyle avec un rend. presque théorique.

α -p-Toluyll- α -oximido- β -cétopropane $\text{H}^3\text{C-C}^6\text{H}^4\text{-C(=NOH)-CO-CH}^3$, par le paradiazotoluène; feuillets incol. de CH^3OH , f. à 161-162; donne avec NH^2OH une dioxime se déc. > 230°. — **α -2.4-Diméthylphényll- α -oximido- β -cétopropane**, aig. microscop. f. à 141-142°. — **α -o-Méthoxyphényll- α -oximino- β -cétopropane**, crist. incol. (de NH^2) f. 131-132°. — **α -p-Méthoxyphényll- α -oximino- β -cétopropane**, crist. de l'alc. méth. en aig. f. 152-153°. NH^2OH , HCl le transf. en *amphidioxime* de l'acétyl-p.-anisoyl et SO^4H^2 dilué fournit l'acétyl-p.-anisoyl, aig. jaune citron (de l'éther de P.) f. à 48°, sol. dans la ppart des solv. org., un peu dans H^2O chaude; en même temps, SO^4H^2 transpose la comb. oximidée en p.-anisidide pyruvique.

L' *α -benzile-monoxime* se forme de même par action du diazobenzène sur une sol. alcaline d'isonitrosoacétophénone; cette oxime se saponille par SO^4H^2 alcool. avec formation de benzile.

M. SOMMELET.

Sur les phénomènes de la teinture des fibres animales; P. GELMO et W. SUIDA (*Mon. f. Ch.*, t. 27, p. 1193-1198; 31. 12.1906).— On a traité comparativement trois échantillons de laine

du poids de 80 gr. avec 10 0/0 de leur poids d'ac. sulfurique concentré, d'HCl conc. et d'acide phosphorique sirupeux dans 3 l. d'alcool à 95° au B.-M. pendant une heure. Les échantillons ont ensuite été lavés à l'eau distillée, puis séchés et divisés en deux parties. L'une des moitiés a été soumise à une titration au moyen d'acide sulf. et d'acide chlorhydrique $n/10$ ainsi que d'ammoniaque $n/10$. L'autre moitié a été maintenue au b. m. dans une solution de carbonate d'ammoniaque dans 3 l. d'eau pendant 1 heure, puis lavée et soumise à la titration. Ces essais ont montré que les acides phosphorique et chlorhydrique sont absorbés en proportions à peu près moléculaires.

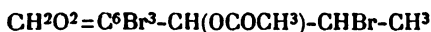
Les échantillons ainsi traités ont été teints avec des colorants basiques et acides. La laine qui a été soumise aux traitements des acides en milieu alcoolique se teint difficilement avec les couleurs basiques; au contraire, elle se teint facilement avec les couleurs acides. Les auteurs ont également fait agir sur la laine l'acide nitreux et le trichlorure de phosphore.

A. WAHL.

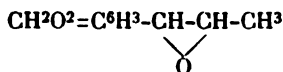
Sur les dibromures des combinaisons propényliques aromatiques; Paul HÖRING (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1096-1111; 1907) (VI). — *Sur le dibromure du tribromoisosafrol (pentabromure d'isosafrol)* $\text{CH}_2\text{O}^3=\text{C}^6\text{Br}^3-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}^3$. On fait tomber 30 g. isosafrol dans 400 g. Br de façon que T. se maintienne entre 32 et 35°; après avoir chassé Br en excès par distillation au B.-M., puis évap. dans le vide, on fait bouillir avec de la ligroïne (60-70°) qui élimine une huile brune et une petite quant. de tétrabromure. Le résidu est mis à crist. d'abord en C^6H^6 , puis dans un mélange benzène et alcool; il crist. en mamelons confus f. à 196.5-197°, très peu sol. en alcool, éther, ligroïne, sol. à chaud en C^6H^6 . Réduit en sol. benzéno-alcoolique par Zn pulv., le dibromure perd 2 Br et fournit le *tribromoisosafrol* crist. f. à 110-111°; celui-ci soumis de nouveau à ce mode de réduction n'est pas encore altéré au bout de 1 à 2 h., mais après 10 h. on obtient un produit encore impur f. à 98.5-100° et ne contenant plus que Br^2 , et une autre comb. de même teneur en Br, f. à 147-150°. *Tribromodihydroisosafrol* $\text{CH}_2\text{O}^3.\text{C}^6\text{Br}^3.\text{CH}^3.\text{CH}^3\text{CH}^3$, par le pentabromure et $\text{H.I.D}=1.7$; crist. de l'éther de P. léger en aig. f. 72-74°; de même pour le tribromoisosafrol.

Si on réduit par Zn pulv. en sol. benz.-alcool. le dibromure du dibromoisosafrol, on donne naissance au *dibromoisosafrol* en aig. f. à 149-150°, et le dibromure du bromoisosafrol fournit le *bromoisosafrol*, $\text{Eb}_{16}=165-170^\circ$; f. à 30-33°. Le dibromure d'iso-

safröl ne donne que des produits polym. KOH alcool. transf. le tribromoisosafröl en *éther éthoxyméthylque de la tribromopropylènapyrocatéchine* $C^3H^5-O-CH^2-O-C^6Br^3(OH)-CH=CH-CH^3$ f. 96-99°, que les acides transf. facilement en *tribromopropylènapyrocatéchine* f. à 111-113°, dont l'*éther diméthylque* (obtenu par $SO^4(CH^3)^2$) fond à 98-99°, et dont l'*éther éthoxyméthylque et méthylque* $C^3H^5OCH^2O-C^6Br^3(OCH^3)-C^3H^5$ f. à 78-80°. Ce dernier, sous l'action des acides dilués, fournit l'*éther monométhylque de la tribromopropylènapyrocatéchine* en aig. f. à 135-137°; *diacétate* f. 128-130°. — Le dibromure du tribromo-isosafröl traité, en solution toluénique, par $C^3H^5O^2Ag$ donne l'*acétate*



f. 178-180° ou *tribromo-α-acétoxy-β-bromodihydro-isosafröl* que KOH alcool. transf. en *oxyde du tribromo-isosafröl*



f. 201-202°; cet oxyde fixe facilement $CH^3-CO-Br$ et engendre le *tribromo-α-bromo-β-acétoxydihydro-isosafröl*



crist. (de C^6H^6) f. à 179-181°. Celui-ci, chauffé en sol. toluénique avec NO^3Ag , échange son Br contre un OH pour engendrer le *tribromo-α-oxy-β-acétoxy-dihydro-isosafröl* f. 174-175°, dont la saponif. fournit le *tribromoisosafrölglycol*



f. 159-161° avec suintement depuis 110° (alcool de crist.); *diacétate du glycol* (par $(CH^3-CO)^2O$ et 1 goutte SO^4H^2) f. 154-156°; traité de même, l'oxyde cité plus haut se transf. en *β-acétate* f. 167-172°. L'oxydation permanganique du glycol fournit le *tribromopipéronal* f. 197-201°, la *semicarbazone* brunit à 230°; l'oxydation du glycol en solution acétonique fournit l'*acide tribromopipéronylique*, poudre cristalline f. à 233°.

Br s'additionne, en solution sulfocarbonique, à la lumière solaire, à la tribromopropylènapyrocatéchine pour former un *dibromure* f. à 85-90°.

M. SOMMELET.

Sur l'action de l'anhydride carbonique sur le bromure de phénylmagnésium; G. SCHRETER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1584-1585; 1907). — L'auteur complète une précéd. comm. (*Bull. Soc.*

chim., t. 32, p. 890; 1904) et répond à un travail de R. Meyer et K. Tögel (*Lieb. Ann.*, t. 347, p. 55; 1906) qui indiquaient que les résultats de l'action de CO^2 sur $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ dépendaient de la présence d'une petite quant. d'eau ou d'alcool et de la temp. L'auteur montre que les influences les plus marquées sont dues à la temp. et à la durée du passage du gaz dans la sol. étherée du magnésien.

M. SOMMELET.

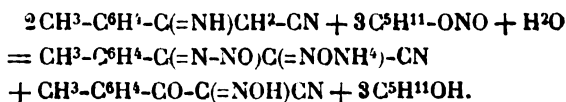
Sur les produits de nitration de l'acide β -phénylglutarique (III); Hans MEERWEIN et G. SCHROETER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1586-1589; 1907) (Voir *D. ch. G.*, t. 35, p. 2078; 1902; *ibid.*, t. 36, p. 2670; 1903; Hans Meerwein, *Inaug. Diss. Bonn.*, 1902). — Les auteurs avaient indiqué que l'ac. o. nitro- β -phénylglutarique, traité par le sulfure d'Am. se transf. en un isom. différent du 1^{er} par son point de fusion, sa solubil. et les propr. de ses principaux dér.; en examinant de plus près la réduction, ils ont vu que leur ac. o-nitrophénylglutarique non réductible par Am^2S contenait de 15 à 20 0/0 du dérivé méta, facilement réductible et dont on négligeait le produit de réduction. De plus, en réduisant par SnCl^2 , l'ac. ortho brut., on obtenait à côté d'ac. hydrocarbostyryle-acétique, de l'acide m.-aminophénylglutarique; les auteurs avaient aussi indiqué, auparavant, que le fractionnement dans l'éther de l'éther diméthylque de l'ac. ortho- permettait d'isoler l'éther diméthylque de l'ac. isom.

On peut encore purifier l'ac. o.-nitrophénylglutarique, par oxyd. au MnO^4K qui détruit surtout sur l'acide méta.

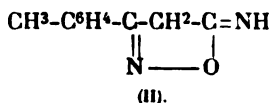
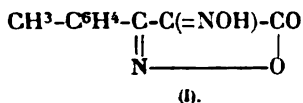
En résumé, la nitration de l'ac. β -phénylglutarique fournit :
50 0/0 du dérivé para, 38 0/0 de l'ortho et 12 0/0 du méta.

M. SOMMELET.

Dinitriles et nitrite d'amyle; J. LUBLIN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 74, p. 499-531; 21.12.1906). — L'action du nitrite d'amyle sur quelques dinitriles de form. $\text{R.C(=NH).CH}^2.\text{CN}$, déjà étudiée (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 34, p. 419), fournit de bons résultats surtout avec le p.-toluacétodinitrile. En opérant en sol. étherée, on obtient à la fois le sel d'ammonium de l'isonitroso-2-nitrosamino-3-p.-tolupropionitrile, qui se ppte, et l'isonitroso-p.-toluylacétonitrile, qui reste dissous suivant l'éq. :



Le sel d'ammonium se produit encore en sol. alcool. ; f. à 156°, assez sol. dans l'eau, peu dans l'alc., il donne par double décomp. des sels alcalins, blancs, un sel d'Ag et un sel de Ba. Par fusion ou surtout par l'action des ac., il se transforme en oxime qui f. à 130°5-131°. Celle-ci en présence de NH³OH, HCl fournit, avec formation de NH⁴Cl, l'isonitroso-p.-tolylisoxazalone (I),



jaune citron f. à 135°5 ; au contraire, avec NH³OH libre elle donne, suivant les conditions, deux comp. différents blancs et f. à 172° et à 101-102° ; leur constitution n'est pas établie.

Au benzacétodinitrile correspondent de même le sel d'ammonium de l'isonitroso-2-nitrosamino-3-phénylpropionitrile, lamelles f. à 152-152°5 avec décomp., et l'isonitrosobenzoylacétonitrile f. à 121° et donnant avec NH³OH la phénylisonitrosoxazalone.

Le diacétonitrile fournit, bien que difficilement, le sel d'ammonium de l'isonitroso-2-nitrosoamino-3-butyronitrile f. à 122°, mais l'oxime corr. n'a pas pu être isolée.

Le p.-tolupropiodinitrile et l'acétopropiodinitrile en présence de nitrite d'amyle sont restés inaltérés ; il en est de même de l'imino-éther de M. Haller C⁶H⁵CO.CH³.C(=NH)OC³H⁵.

La formation des isoxazolones précédentes a conduit l'auteur à reprendre l'étude de l'oxime f. à 151° obtenue par E. v. Meyer et Probst à l'aide de NH³OH, HCl et du p.-toluacétodinitrile et formulée CH³.C⁶H⁴.C(=NOH)-CH³.CN. Contrairement à celle du p.-tolupropiodinitrile, cette oxime, traitée en sol. étherée par HCl sec, fournit un chlorhydrate qui perd facilement NH³ par les alcalis ; ce fait concorde avec la formation de l'isonitrosoxazalone et conduit à admettre plutôt pour cette oxime la formule (II).

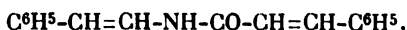
Le départ de NH³ a été aussi constaté avec le produit de l'action de NH³OH sur le diacétonitrile et avec la phénylisoxazalone-imide d'Obregia. Cette dernière, soumise à l'action du nitrite d'amyle en sol. étherée, peut être transformée en un nouveau dér. rouge f. à 63° avec décomp., C⁹H⁷O³N³.

F. MARCH.

Remarque sur le mémoire précédent ; E. von MEYER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t., 74, p. 532 ; 21.12.1906). — La comb. obtenue par Probst et f. à 151°, est décomposée par HCl alcool. au B.-M. en donnant de la p.-tolylcyanométhylcétone f. à 106° et de l'hy-

droxylamine. La réaction diffère donc, suivant que l'on opère en sol. alcool. ou bien dans les conditions de Lublin. F. MARCH.

Sur l'action de l'hypochlorite de potassium sur l'amide cinnamique; R.-A. WEERMAN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 203-206; 1907). — On sait que la réaction d'Hofmann appliquée aux amides non saturées ne réussit pas (Baucke, *R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 123; Freundler, *Bull. Soc. chim* [3], t. 17, p. 420; van Linge, thèse, Bâle 1896; Jeffreys, *Bull. Soc. chim.* [3], t. 22, p. 831). L'auteur a pu transf. l'amide cinnamique en *cinnamoylstyrylurée*



L'opér. se fait en sol. alcool. à 96° à la temp. ord. au moyen de ClOK sans excès d'alcali. L'urée est en fines aiguilles (de $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^2$) f. à 225-226°, insol. en H^2O , en éth. de P., les alcools éth. et méth., l'éther, CS^2 , C^6H^6 , un peu sol. en $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ et C^6H^6 bouill., sol. en $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, CHCl^3 , acétone, insol. dans les ac. min. et les alcalis.

Appendice. — Dans la réaction d'Hofmann, le groupe NH^2 remplace toujours exactement le groupe CO-NH^2 ; p. ex. l'amide p.-nitrobenzoïque fournit la p.-nitraniline. M. SOMMELET.

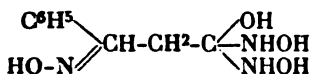
Contribution à la connaissance des combinaisons non saturées (IV). Sur l'action de l'hydroxylamine libre sur les éthers de l'acide cinnamique; Théodor POSNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 218-230; 1907). — Tandis que l'ac. cinnamique réagit sur une seule mol. de $\text{NH}^2\text{-OH}$ qui se fixe par addition sur la liaison éthylénique, ses éthers réagissent sur 3 mol. de la base selon l'équation :



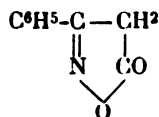
La réaction est rapide entre une sol. alcool. de NH^2OH (par NH^2OH , HCl et CH^3ONa) et le cinnamate d'éthyle; quelle que soit la quant. de base employée, la transf. s'effectue toujours conformément à l'éq. précéd. Le produit obtenu retient toujours un peu de base, même si on le ppare au moyen d'hydroxylamine distillée. On l'a obtenu pur par dissol. dans NH^3 aq. et évaporation lente à l'air, on essore les cristaux obtenus et les fait crist. une fois en $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$; poudre cristall. blanche qui récente, f. à 118-119° et après qq. jours de séjour dans le dessicc. f. à 126° (déc.); peu sol. en $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ froid, éther, CHCl^3 , C^6H^6 , assez sol. en $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ chaud et en H^2O froide.

Cette subst. jouit de propr. faiblement basiques et acides ; elle n'est pas sol. en CO^3Na^3 , ni en H^2O , sol. en NaOH et NH^3 aq., très sol. dans les acides ; elle est régénérée de sa sol. en NH^3 aq. par neutral. ou évap. La sol. sulfurique neutralisée par CO^3Na^3 n'abandonne qu'une partie de la substance dissoute : celle-ci possède les propr. de la subst. primitive, mais contient une impureté non éliminable par crist. et qui fausse les résultats de l'analyse.

La subst. $\text{C}^9\text{H}^{15}\text{O}^4\text{N}^3$ semble posséder la const. (I)



(I).



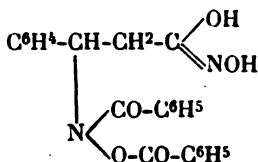
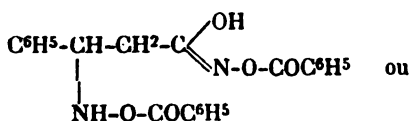
(II).

qui en fait l'*hydroxamoximehydrate de l'acide β -hydroxylamino-hydrocinnamique*. Sa sol. aq. ppte en blanc par l'acétate de Pb et par HgCl^2 , en bleu par SO^4Cu , mais ne ppte pas par les sels de Ba ou Zn. Du sel de Cu, par H^2S , on n'a régénéré que de l'acide β -aminohydrocinnamique et un produit f. 174° .

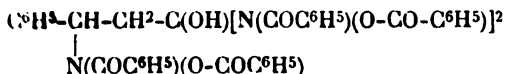
L'hydroxamoxime-hydrate se dissout (voir plus haut) en NH^3 aq. froide, mais n'est régénéré complètement que lorsqu'on neutralise par un acide, la solution alcaline ayant été maintenue à l'abri de l'air, sinon env. 50/0 de la subst. oxydée par l'air se transf. en γ -phénylisoxazolone (II).

Si on évapore au B.-M. cette sol. amm., il y a transf. en ac. β -hydroxylaminohydrocinnamique et γ -phénylisoxazolone. L'eau, à chaud, transf. l'hydroxamoximehydrate en ac. β -aminohydrocinnamique ; l'alcool chlorhydrique fournit l'ac. β -éthoxy-amino- β -phénylpropionique $\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{OC}^2\text{H}^5)\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}^2\text{H}$ et l'ac. azoteux, l'ac. β -phényl- β -lactique.

L'hydroxamoxime-hydrate n'a pas pu être acétylé ; mais on l'a benzoylé par $\text{C}^6\text{H}^5\text{COCl}$ + pyridine, ce qui a fourni l'éther benzoïque de l'ac. benzhydroxamique, $\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{N-O-CO-C}^6\text{H}^5 \end{array}$, l'*acide dibenzoyl- β -hydroxylamino-cinnamhydroxamique*, crist. f. $136-137^\circ$;



et des aug. f. à 100-101° de formule $C^{17}H^{13}O^3N$ qui corresp. sans doute au dér. *hexabenzoylé de l'hydroxamoxime-hydrate*



M. SONMELET.

Sur les acides β -alcoylcinnamiques (II); G. SCHRÖETER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1589 + 1604; 1907) (voir *D. ch. G.*, t. 37, p. 1090; 1901. *Bull. Soc. chim.* [3], t. 34, p. 690; 1905). Acide β -méthylcinnamique et dérivés (en collab. avec Friedr. WULFING). — L'ac. a déjà été pparé par $C^6H^5-CO-CH^3$ et $ICH^3-CO^2C^6H^5$ en présence de Mg, saponification et dist. du produit obtenu. Dans 2 exp. il n'y a pas eu de déshydratation appréciable et on a recueilli un acide f. à 62° (crist. de l'éth. de P.) dont l'analyse conduisait à la formule $O=[C(C^6H^5)(CH^3)-CH^2COOH]^2$, mais cet acide décolore Hr et MnO^4K ; les aut. le consid. comme une comb. mol. d'ac. β -méthylcinnamique et d'ac. phénylméthylhydracrylique; SO^4H^2 conc. le dissout avec échauff. et le transf. en ac. β -méthylcinnamique. β -Méthylcinnamate de méthyle f. 28°, $Eb_{36}=152^\circ$, donne un dibromure en prismes (de l'éther de P.) f. à 78-79°;... d'éthyle $Eb_{47}=162-163^\circ$. Son dibromure est huileux. Dibromure de l'ac. β -méthylcinnamique pparé en CS^2 ; f. 128° (déc.). — NO^3H fumant à froid, NO^3H à 65 0/0, à chaud, décomp. l'ac. β -méthylcinnamique. Le mélange sulfonitrique (100 p. NO^3H , $D=1,4$ et 70 p. $H(O^4H^2)$ conc.) fournit un ac. β -méthyl-*p*-nitrocinnamique en crist. jaunâtres f. à 168-169°, que NO^3H dilué, transf. en ac. *p*-nitrobenzoïque, dont les éthers méthylique f. 121-122° et éthylique f. 74° ont été pparés par nitration des éthers β -méthylcinnamiques par NO^3H ($D=1.51$); on n'a pas pu introd. plus d'un NO^3 .

L'ac. nitré, réduit par Am^3S donne l'ac. *p*-aminométhylcinnamique f. 124-125° (de C^6H^6). — Ac. phénylbutyrique. La réduct. par $Hl+P$ (Tiffeneau, *C. R.*, t. 138, p. 356; 1904) de l'ac. β -méthylcinnamique s'accomp. d'une perte de CO^2 ; 98 0/0 de rend. par $HgNa$ à 8 0/0 en sol. hydroalcool. $Eb_{14}=168-169^\circ$, f.=39-40° (de l'éther de P.), son éther méthylique bout à 133-134° sous 22 mm. Ac. *p*-nitro- β -phénylbutyrique par un mélange de 2 p. NO^3H ord. et 1 p. NO^3H fumant, f. 164°; éther méthylique f. 63-64°; Am^3S réduit l'ac. nitré en ac. *p*-amino- β -phénylbutyrique qui crist. de C^2H^6O aq. et f. à 176°. Le mélange sulfonitrique introduit dans le mononitré un 2° NO^2 et fournit l'ac. *o*-*p*-dinitro- β -phénylbutyrique, crist. jaunâtres f. 139-140° dont l'éther méthylique f. à 61°. Ce dinitré,

réduit par Am^3S se transf. en *lactame p.-amino-o-hydroxylamino- β -phénylbutyrique* $4\text{H}^3\text{N.C}^6\text{H}^4$ $\begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}^3) - \text{CH}^3 \\ \text{N}(\text{OH}) - \text{CO} \end{array}$ f. à 177° qui jouit de propriétés acides qui sont à rapporter au groupe NOH-CO .

Ac. β -alcoylcinnamiques homologues, en collabor. avec **Fr. WULFING**, Carl Otto **LEVERKUS** et Hans **KESSELER**.

Ac. p.- β -diméthylcinnamique $(4\text{CH}^3).\text{C}^6\text{H}^4.\text{C}(\text{CH}^3)=\text{CH-COOH}$ préparé par la p.-tolylméthylcétone, l'éther iodacétique et Mg , en présence de C^6H^6 . L'éther brut d'oxyacide dist. dans le vide, perd H^2O et fournit l'ac. non saturé, accompagné de carbures non saturés; crist. (de CS^2) f. à 135° , *éther méthylique* f. à 46° . —

Ac. β -phényl- β -éthylhydracrylique $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \end{array} > \text{COH-CH}^2\text{-COOH}$ par le même procédé que les précédents, à partir de la propiophénone, mais la dist. dans le vide de son éther ne le déshydrate pas et après saponif. on peut isoler par SO^4H^2 , et non par HCl qui éthérifie l'oxyhydryle de l'acide, un acide en aig. blanches f. à $122-123^\circ$.

Sous pression réduite, cet ac. hydracrylique est distillable en partie, entre 140 et 170° sous 15 mm.; la déshydratation de l'oxyacide est totale par dissol. en SO^4H^2 conc. — *Ac. β -éthylcinnamique* crist. de $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ aq. puis de l'éth. de P. en tables rhomb. f. à 95° ; $\text{Eb}_{15}=172^\circ$, sel de Na, en feuillets brillants (de l'acétone); sel d'Ag ppté blanc; l'acide est facilement éthérifié par CH^3OH sulfurique, l'éther méthylique est une huile $\text{Eb}_{25}=148^\circ$; *dibromure de l'acide*, préparé en CS^2 , poudre crist. f. $124-125^\circ$ (déc.). L'acide ou son éther nitrés par NO^3H absolu se transf. en un *mononitré* en feuillets blancs f. à 155° . — *Acide β -n-propylcinnamique* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}(\text{C}^3\text{H}^7)=\text{CH-COOH}$. La condensation de la propiophénone avec l'éther iodacétique a permis d'isoler deux acides, l'un *cristallisé* qui crist. de l'éther de P. chaud en prismes f. à 94° et un *acide huileux* isomère du précédent et qui peut être soit une forme stéréoisomérique de l'ac. solide, soit l'ac. propylidènehydrocinnamique, cet ac. huileux donne l'ac. crist. sous l'influence de SO^4H^2 conc. *Ac. β -phénylisobutylhydracrylique*. L'isovalérophénone, condensée avec l'éther iodacétique fournit, un acide brut : après épuisement de ce dernier à l'éther de P., il reste des crist. de l'acide $\text{C}^6\text{H}^5\text{-COH}(\text{C}^4\text{H}^9)\text{-CH}^2\text{-COOH} + \text{H}^2\text{O}$ qui f. à $125-126^\circ$, en perdant H^2O , et après nouvelle solidif. f. à $128-129^\circ$; cet ac. hydracrylique est sol. en SO^4H^2 conc. et la glace pptée de la sol. obtenue l'ac. *β -isobutylcinnamique*, qui, après crist. de $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ aq. f. à $85-86^\circ$; cet ac. existe dans la partie sol. dans l'éther de P. de

l'acide brut de la condensation magnésienne. La capronophénone condensée avec l'éther iodacétique fournit un acide crist. de l'éther de P., de CS_2 , ou de l'alcool aq. en aig. f. $79^\circ\text{--}80^\circ\text{5}$ et représentant l'un des deux acides β -phényl- β -pentylhydracryliques ou β -*n*-pentylcinnamiques.

M. SOMMELET.

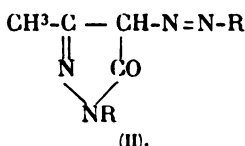
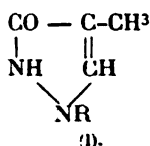
Etude sur les acides non saturés ; Fr. FICHTER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 74, p. 297-339 ; 19.10.1906). — L'auteur a pour suivi l'étude dont une partie a déjà été publiée (*D. ch. G.*, t. 33, p. 494 et t. 35, p. 1626) relative à l'action des amines aromatiques sur les ac. dibromopyrotartriques isomères obtenus à partir des ac. ita-, citra- et mésaconiques.

I. AMINES AROMATIQUES ET AC. CITRADIBROMOPYROTARTRIQUE (En collab. avec E. TSCHUDIN). — Comme l'aniline (voir *Bull. Soc. chim.*, t. 30, p. 116 ; 1903), la *p*-toluidine fournit avec la *p*-tolylimide citradibromopyrotartrique (F. 149°) $\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^2\text{NBr}^2$, la *p*-tolylimide *p*-toluidocitraconique $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{N}^2$, aig. jaunes f. à 177° à côté de *p*-tolylimide bromocitraconique, aig. jaunes f. à 140° , $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{NBr}$, qui se forme encore en chauffant avec de la *p*-toluidine l'ac. mésadibromopyrotartrique en sol. aq. La *p*-tolylimide *p*-toluidocitraconique est transformée par SO^4H^2 à 60 0/0 en *p*-tolylimide méthylloxalacétique, aig. presque incol. f. à $198\text{--}200^\circ$ $\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^3\text{N}$ (sel d'argent, aig. jaunes) et fournit par réduction par l'amalgame d'Al en sol. étherée, la *p*-tolylimide *p*-toluidopyrotartrique, $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{N}^2$, aig. f. à 200° .

A l'*o*.-toluidine correspondent les *o*-tolylimides : citraconique $\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^2\text{N}$, tables incol. f. à 64° , citradibromopyrotartrique f. à 84° , bromocitraconique, aig. jaunâtres f. à 119° , *o*-toluidocitraconique, fins crist. jaunes f. à 138° , *o*-toluidopyrotartrique, aig. f. à 144° . A la *p*-aminodiméthylaniline correspondent les *p*-diméthylaminophénylimides : citraconique $\text{C}^{13}\text{H}^{14}\text{O}^2\text{N}^2$, aig. rouge jaunâtre f. à 161°5 , bromocitraconique, aig. f. à 125° , *p*-diméthylaminoanilidocitraconique $\text{C}^{21}\text{H}^{24}\text{O}^2\text{N}^4$, prismes brun rouge f. à $263\text{--}264^\circ$, facil. sol. dans les acides.

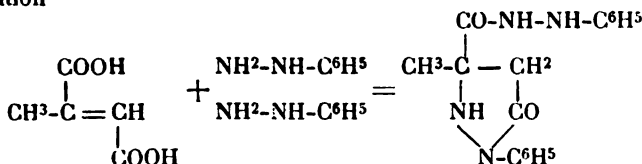
La phénylimide *p*-diméthylaminoanilidocitraconique $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{N}^2$, aig. rouges f. à 163° . L' α -naphtylimide citradibromopyrotartrique $\text{C}^{15}\text{H}^{11}\text{O}^2\text{NBr}^2$, masse crist. f. à $161^\circ\text{5--}162^\circ$; l' α -naphtylimide bromocitraconique s'obtient par l'action de l' α -naphtylamine sur le comp. précédent, $\text{C}^{15}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{NBr}$, f. à 169° . Les dér. β correspondants fondent respectivement à $169^\circ\text{5--}170^\circ$ et à 185° ; la β -naphtylimide β -naphtylaminocitraconique $\text{C}^{25}\text{H}^{18}\text{O}^2\text{N}^2$, aig. jaunes f. à 203° .

II. HYDRAZINES AROMATIQUES ET AC. CITRA- ET MÉSA-DIBROMOPYROTARTRIQUES (en collab. avec Reinhard VORTISCH). — On chauffe 1 mol. d'ac. avec 3 mol. d'hydrazine en sol. aq. au B.-M. Avec la *p*-tolylhydrazine, la *p*-bromophénylhydrazine et la *p*-nitrophénylhydrazine, on obtient la *p*-tolyl-1-méthyl-4-pyrazolone-3, aig. f. à 217°, la *p*-bromophényl-1-méthyl-4-pyrazolone-3, aig. f. à 245-246° et la *p*-nitrophényl-1-méthyl-4-pyrazolone-3, f. à 266°, de formule (I)



Ces pyrazolones sont accompagnées des dér. azoïques corr. aux phényl-1-méthyl-3-pyrazolones-5 de formule (II) qui sont déjà connus et qui proviennent vraisemblablement d'un dédoublement des ac. dibromopyrotartriques avec formation d'ac. β -bromocrotonique ; le *p*-bromophényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5-azo-*p*-bromobenzène-4, aig. rouges, fond. à 229-230°.

III. ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE SUR L'ACIDE CITRACONIQUE. (en collab. avec G. FUEG). — Si l'on chauffe des quantités équimol. d'ac. citraconique et de phénylhydrazine, avec ou sans solvant (eau), on obtient toujours la *phénylhydrazide citraconique* ; celle-ci fixe facilement le brome en donnant la *phénylhydrazide citradibromopyrotartrique* $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{N}^2\text{Br}^2$, aig. jaunâtres f. à 144°, et surtout, par perte de HBr, la *phénylhydrazide bromocitraconique* $\text{C}^{11}\text{H}^9\text{O}^2\text{N}^2\text{Br}$, crist. jaunes f. à 136°. Mais si l'on chauffe l'ac. citraconique (1 mol.) avec 2 mol. de phénylhydrazine en sol. aq., on obtient un tout autre produit, la *phénylhydrazide de l'ac. phényl-1-méthyl-3-pyrazolidone-5-carbonique-3*, formée suivant l'équation



Ce comp., lamelles blanches f. à 144°, insol. dans l'eau, donne par ébull. avec l'ac. HCl l'acide corr., aig. f. à 130°, sol. dans l'eau et les solvants organiques (*sol d'Ag* cristallin), se transformant par NO^2H en *phényl-1-méthyl-3-isonitroso-4-pyrazolone-5*, déjà obtenue par Knorr.

La *p*-tolylhydrazine fournit de même la *p*-tolylhydrazide citraconique $C^{12}H^{12}O^3N^2$, crist. jaunes f. à 169° , la *p*-tolylhydrazide de l'ac. *p*-tolyl-1-méthyl-3-pyrazolidone-5-carbonique-3, lamelles blanches f. à $204-206^\circ$ avec faible décomp., $C^{10}H^{12}O^3N^4$ (acide corr. f. à 148°). La xylyl-2.4-hydrazide citraconique $C^{13}H^{14}O^3N^2$, crist. rouge orangé f. à 129° ; la *p*-nitrophénylhydrazide citraconique, aig. rouge-brun f. à 205° .

IV. SUR LES PHÉNYLHYDRAZINES IODÉES (en collab. avec K. PHILIPP). — Ces recherches ont porté sur les iodo-4 et diiodo-2.4-phénylhydrazines, déjà préparées par Neufeld (*Ann. chem.*, t. 248, p. 98), et sur la iodo-5-*o*-tolylhydrazine; celle-ci, crist. incol. f. à 98° , C^7H^9NI , a été préparée à partir de l'iodo-5-amino-2-toluène, f. à 88° , obtenu par l'action du chlorure d'iode sur l'*o*-acétyltoluidine etsaponif. de l'iodo-5-acétamino-2-toluène formé, f. à 168° . La benzylidène iodo-4-phénylhydrazone, lamelles incol. f. à 121° ; son isomère, la iodo-4-benzylidène phénylhydrazone, f. à 90° ; avec le diazobenzène, elle donne le *II*-*p*-iodoformazylbenzène $C^{10}H^{15}NI$, aig. rouge foncé f. à $185-186^\circ$.

La benzylidène-diiodo-2.4-phénylhydrazone, tables incol. f. à 104° ; le *II*-diiodo-2.4-formazylbenzène, aig. rouge foncé f. à 186° ; la benzylidène-iodo-5-*o*-tolylhydrazone f. à $102-103^\circ$; le *II*-iodo-5-*o*-tolylformazylbenzène $C^{10}H^{17}NI$ f. à 167° .

La *p*-iodophényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5, aig. incol., $C^{10}H^9ON^2I$ f. à 196° (dér. isonitrosé-4, aig. jaunes f. à 189° ; dér. méthylé-2 ou *p*-iodoantipyrine, aig. incol. f. à 126°). L'*o*-*p*-diiodo-1-méthyl-3-pyrazolone-5 f. à 153° . L'iodo-1-*o*-tolylméthyl-3-pyrazolone-5 f. à 194° (dér. isonitrosé jaune d'or f. à 181°). Avec l'ac. mésadibromopyrotartrique l'iodo-4-phénylhydrazine fournit une *p*-iodophénylméthylpyrazolone $C^{10}H^9ON^2I$ en lamelles f. à $126-127^\circ$.

V. SUR LA CROTONYLTOLUYLÈNEDIAMINE (en collab. avec E. PREISWERK). — L'action de la *p*-toluidine sur l'ac. crotonique fournit, à côté de la β -*p*-toluidobutyryl-*p*-toluidine $C^{18}H^{22}ON^2$ f. à 101° , la crotonyl-*p*-toluidine $C^{11}H^{13}ON$, f. à 132° ; celle-ci se transforme par Br en dibromobutyryl-*p*-toluidine, fines aig. blanches, f. à 171° et par NO^3H en nitro-3-crotonyl-4-toluidine, aig. jaune rouge, f. à 111° . Cette nitrotoluidide donne par réduction, à froid, la crotonyl-4-toluyène-diamine-3.4; $C^{11}H^{14}ON^2$, aig. blanches peu sol. dans l'éther et f. à 148° ; si la réaction est énergique, ou par ébull. avec HCl, elle se transforme en crotonyl-3-toluyène-diamine-3.4, plus sol. et f. à 182° . Ces deux diamines fournissent

par NO^2H deux *crotonylaziminotoluènes* isomères $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{ON}^3$; le dér. 4 f. à 148° , le dér. 3, aig. f. à 186° .

Si l'on distille l'ac. crotonique avec la toluylènediamine-3.4, on n'obtient aucun produit crist.; l'ac. cinnamique, au contraire, donne, par distill. dans le vide avec la diamine, le *cinnaményl-4-tolimidazol* $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{N}^3$, obtenu déjà par Bamberger et Berlé (*Ann. chem.*, t. 273, p. 303) par condensation de la benzaldéhyde avec le méthyltolimidazol. Cette base crist. avec $0.5 \text{ H}_2\text{O}$, f. à $108-110^\circ$, anhydre à $164-165^\circ$ (*chlorhydrate* jaune verdâtre, dér. *monobromé* f. à 195°).

VI. SUR DES TOLIMIDAZOLS OBTENUS AVEC LES ACIDES GRAS (en coll. avec G. ROSENBERGER). — La crotonyltoluylènediamine ne se déshydratant pas sous l'action de la chaleur, comme les o.-diamines acylées, en donnant un imidazol, les auteurs ont étudié la formation des imidazols correspondant à différents acides de la série grasse saturés et non saturés.

A partir de la *butyryl-p.-toluidine*, aig. blanches f. à $73-74^\circ$, on obtient la *nitro-3-butyryl-4-toluidine* f. à 62° , la *butyryl-4-toluylène-diamine-3.4*, lamelles f. à 140° , le *butyryl-4-azimidotoluène* $\text{C}^{11}\text{H}^{13}\text{ON}^3$ f. à 40° et le *propyl-2-tolimidazol* $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{N}^3$, aig. blanches f. à $156-157^\circ$. — A l'*isovaléryl-p.-toluidine*, aig. blanches f. à 110° , $\text{C}^{12}\text{H}^{17}\text{ON}$, correspondent un dér. nitré déjà décrit par Hübner, l'*isovaléryl-4-toluylène-diamine-3.4* $\text{C}^{12}\text{H}^{18}\text{ON}^3$, lamelles f. à 154° , l'*isovaléryl-4-azimidotoluène* f. à 54° et l'*isobutyl-2-tolimidazol*, aig. f. à 160° . — La *p.-toluidide isoamylacétique*, $\text{C}^{14}\text{H}^{21}\text{ON}$, obtenue par Autenrieth et f. à 75° , fournit un dér. nitré-3, f. à 62° , l'*isoamylacétyl-4-toluylène-diamine-3.4* $\text{C}^{14}\text{H}^{23}\text{ON}^3$, lamelles f. à 130° , l'*isoamylacétyl-4-azimidotoluène*, aig. f. à 52° et l'*isohexyl-2-tolimidazol* f. à 119° . — La *p.-toluidide diméthylacrylique* $\text{C}^{12}\text{H}^{15}\text{ON}$, aig. f. à 102° , donne un dér. nitré-3, aig. jaune rouge f. à 131° , une *diméthylacryl-4-toluylène-diamine-3.4* f. à 133° , un *diméthylacryl-4-azimidotoluène*, aig. f. à 129° . Comme la crotonyltoluylènediamine, la diamine précédente ne donne pas d'imidazol cristallisé.

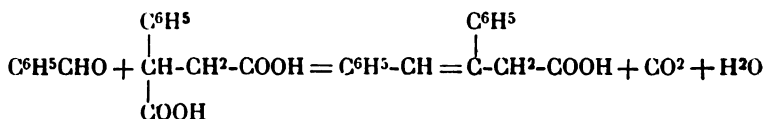
Avec l'ac. cinnamique, on obtient une *nitro-3-toluidide cinnamique*, lamelles jaunes f. à 147° $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^3\text{N}^3$, une *cinnamoyl-4-toluylène-diamine-3.4*, aig. jaune clair f. à 201° , le *cinnamoyl-4-azimidotoluène* f. à 156° ; l'imidazol corr. a été obtenu par Preiswerk.

L'ac. *méthyl-2-penténoïque-3* fournit une *p.-toluidide* $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{ON}$ f. à 73° et, par distill. avec la toluylènediamine-3.4, un *méthyl-*

butényl-2-tolimidazol $C^{13}H^{16}N^2$ f. à 145° , de sorte que l'on peut conclure que les ac. gras α β non saturés se comportent d'une façon anormale.

VII. SUR L'ACIDE DIPHÉNYLVINYLAÉTIQUE (en collab. avec **W. LATZKO**). — On sait, par les travaux de Fittig, que les ac. β γ non saturés subissent par NaOH une transposition en ac. α β non saturés; seul l'ac. phénylvinylacétique (ac. phénylisocrotonique) est stable. L'introduction d'un deuxième C^6H^5 en β fournit un ac. qui se comporte normalement.

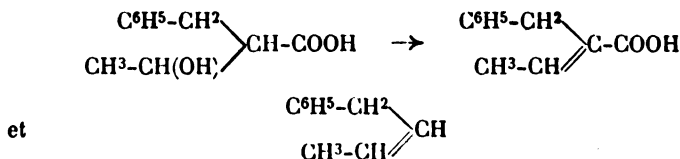
L'ac. *diphényl-3.4-vinylacétique* s'obtient par condensation du phénylsuccinate de Na avec la benzaldéhyde en présence d'anhydride acétique, en chauffant au bain d'huile pendant 15 heures à $125-130^\circ$, suivant l'équation :



Fines aig. f. à $172-173^\circ$, sol. dans l'éther, CS^2 , C^6H^6 , peu sol. dans l'eau (*sel de Ca*, aig. crist. avec $4H^2O$, *sel de Ba* crist. avec $0.5H^2O$). Cet ac. fixe HBr en donnant l'ac. *diphényl-3.4-bromobutyrique*, $C^{16}H^{15}O^2Br$, aig. f. à 139° ; par ébull. avec NaOH à 20 0/0, il se transforme en ac. *diphényl-2.3-crotonique* ou *benzyl-3-cinnamique* $C^6H^5.CH^2.C(C^6H^5)=CH.CO^2H$, qui cristallise avec 1 mol. d'eau et f. à $130-131^\circ$.

La condensation de la benzaldéhyde avec l'éther phénylsuccinique en présence d'éthylate de Na et d'éther abs. fournit à côté de l'ac. diphényl-3.4-vinylacétique, un ac. isomère, f. à 142° , qui donne aussi par ébull. avec NaOH de l'ac. benzyl-3-cinnamique et dont le *sel de Ca* a pour comp. $(C^{16}H^{13}O^2)^2Ca + C^{16}H^{14}O^2 + 7aq$.

VIII. SUR L'ACIDE BENZYL-CROTONIQUE (en coll. avec **Eug. ALBER**). — L'ac. *benzyl-2-oxy-3-butyrique* obtenu, accompagné de benzyl-acétone, par réduction de l'éther benzylacétylacétique et f. à 127° (Ehrlich avait indiqué 152°), fournit par distillation un mélange d'ac. benzyl-2-crotonique et de phényl-1-butène-2 :



L'ac. *benzyl-2-crotonique* crist. en longues aig. f. à 99°, très sol. dans les solvants organiques, assez dans l'eau bouill.; il est entraîné par la vapeur d'eau. Ses *sels* de Mg, Ca, Ba sont des masses amorphes, très sol. Le *chlorure* bout à 139° sous 12 mm.; l'*amide* f. à 117-118°, l'*anilide* à 90-91°; la *p.-toluidide* à 107°. Par addition de HBr en sol. acétique, il se transforme en ac. *bromo-3-benzyl-2-butyrique* f. à 52-55° et donnant par ébull. avec une sol. de CO_3Na^2 du phényl-1-butène-2 et de l'ac. *benzyl-2-crotonique*.

L'ac. *benzyl-2-crotonique* subit la transposition en ac. *benzylidènebutyrique* $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \begin{smallmatrix} \text{CH.C}^6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ non pas par ébull. avec NaOH en sol. aq., mais par l'action de KOH fondue, vers 230°. Il se produit en même temps des ac. hydrocinnamique, acétique, butyrique et benzoïque. L'ac. *benzylidènebutyrique*, préparé par Perkin, et f. à 104-105°, fournit un *chlorure*, huile jaune, éb.₁₄ 142°, une *amide* f. à 128° (Perkin), une *anilide* f. à 128-129°, une *p.-toluidide* f. à 111°. Avec HBr, il donne l'ac. *bromo-3-éthyl-2-phényl-2-propionique*, lamelles f. à 135-137°. Tous ces dér., qui diffèrent de ceux de l'ac. *benzylcrotonique* isomère, ont été également préparés synthétiquement. Les *sels* de Mg et de Ba crist. avec $3\text{H}_2\text{O}$, celui de Ca avec $4\text{H}_2\text{O}$.

Le *phényl-1-butène-2*, déjà connu, éb.₁₂ 70° (dibromure huileux éb.₁₂ 165°) se transforme presque quantitativement en *phényl-1-butène-1*, éb.₁₂ 78° (dibromure, prismes f. à 70°) par l'action de KOH alcool. à 20 0/0.

Les auteurs ont enfin essayé de préparer l'ac. *phényl-4-crotonique* $\text{C}^6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{-CH=CH-COOH}$, par condens. de la phénylacétaldéhyde, soit avec l'ac. malonique en présence de pyridine, soit avec l'éther malonique en présence d'ac. acétique; mais cette réaction ne fournit que de l'ac. phénylvinylacétique, en raison de la transposition quantitative de l'ac. cherché. F. MARCH.

Sur les acides pyrocatéchinecarboniques; Anton PRAX-MARER (*Mon. f. Ch.*, t. 27, p. 1199-1211; 31.12.1906). — K. Miller (*Bull. Soc. chim.* (3), 1889, t. 2, p. 52) a indiqué que l'action du carbonate d'ammoniaque sur la pyrocatéchine en vase clos à 130-140° fournit un mélange d'acide protocatéchique et d'acide pyrocatéchine-orthocarbonique. L'auteur, en répétant cette expér., n'a pas pu la confirmer et n'a trouvé que ce dernier acide. Celui-ci peut se préparer facilement de la manière suivante :

Dans un vase en cuivre, dans lequel on fait arriver un courant de CO_2 , on place un mélange de 2 p. de glycérine, 1 p. de pyroca-

téchine, puis on chauffe légèrement et introduit 2 p. de bicarbonate de potasse pulvérisé. Le tout est alors chauffé à 180° pendant 12 à 16 heures et acidifié par HCl. Quand la réaction s'est produite dans de bonnes conditions, l'acide carboxylé se ppté; par des purifications nombreuses, on arrive à l'avoir fondant à 204°; séché à l'air, il renferme $1/2 \text{ H}_2\text{O}$. Son sel de baryum crist. avec $4\text{H}_2\text{O}$; son sel de calcium crist. avec $2 \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$; l'éther éthylique de l'acide pyrocatéchine-o.-carbonique cristallise et f. à 130°5.

En méthylant par l'iodure de méthyle le sel de calcium, on obtient l'éther triméthylque f. à 57°5.

L'acide pyrocatéchine-o.-carbonique, broyé avec du brome, perd CO^2 et donne le dérivé tétrabromé de la pyrocatéchine f. à 190°; traité par Br en solution éthérée, il fournit à côté du corps précédent l'acide dibromopyrocatéchinecarbonique f. à 80°.

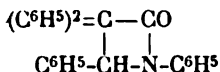
Si, dans la préparation de cet acide on opère à temp. plus élevée, on peut introduire un second groupe carboxyle dans la molécule de pyrocatéchine. On obtient l'acide pyrocatéchinedicarbonique déjà obtenu par Schmitt et Haehle (voir *Bull. Soc. chim.* (3), t. 6, p. 874; 1891) et cristallisant avec 1 mol. d'eau. A. WAHL.

Sur la question de la constitution du tannin; M. NIERENSTEIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 916-918; 9.3.1907). — En traitant le tannin par l'anhydride acétique à l'ébullition, l'auteur a obtenu une poudre blanche amorphe, f. à 146°, qui est un mélange de deux dérivés acétylés, accompagnés d'une certaine quantité d'acide triacétylgallique. Ce dernier étant éloigné par un traitement au toluène bouillant, le résidu est dissous dans l'alcool et précipité par l'éther. On obtient ainsi un produit fondant à 203-206°, dont le chiffre d'acétyle correspond à la formule $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^9(\text{COCH}_3)^5$ et dont l'oxydation (par le persulfate de K en sol. acétique) donne de l'ac. ellagique. Les eaux-mères de ce produit en fournissent, par évaporation, un second fondant à 166°, dont le chiffre d'acétyle correspond à peu près à 5 acétyles. R. MARQUIS.

Sur les cétones; H. STAUDINGER (IV) (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1145-1149; 1907). Réactions du diphenylcétène. — Le diphenylcétène mis en réaction était employé sous forme de sol. éthérée ou ligroïnique $n/2$ environ; la teneur était déterminée par traitem. à H_2O et titrage de $(\text{O}^2\text{H}^3)^2 = \text{CH}-\text{CO}^2\text{H}$ formé; on opère dans un courant de H ou de CO^2 . Le diphenylcétène s'additionne H_2O , les alcools, les amines avec prod. d'acide, d'éther ou d'amide diphé-

nylacétiques, les acides org. en formant des anhyd. mixtes, l'éther malonique sodé et les combin. analogues.

Le diphénylcétène s'unit à la quinoléine (2 mol. cétène + 1 mol. Q); la comb. f. à 121-122°, se dissocie complètem. en CHCl_3 chaud, à 1/2 seulem. en C^6H_6 froid; les autres bases tertiaires ne réagissent pas. Le cétène s'unit encore au cyclopentadiène mol. à mol. en donnant des crist. f. à 89-90°; avec la quinone, la comb. fond à 143°; avec la benzylidène-aniline il y a prod. d'une β -lactame (I) à 159-160°



qui, chauffée avec KOH hydroalcool., reproduit ses générateurs.

$\text{C}^6\text{H}_5\text{MgBr}$ réagissant sur le cétène conduit à l'alcool triphénylvinylique ($\text{C}^6\text{H}_5)_2=\text{C}=\text{C}(\text{OH})-\text{C}^6\text{H}_5$.

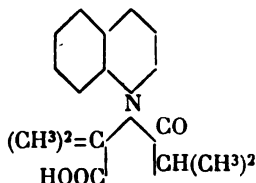
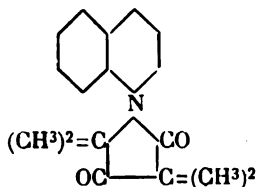
Le diphénylcétène se produit facilement par l'action des bases tertiaires sur le chlorure de diphénylacétyle. M. SOMMELET.

Sur les cétènes; H. STAUDINGER et H. W. KLEVER (V) (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1149-1153; 1907). Réactions du diméthylcétène. — La prépar. du diméthylcétène s'accomp. de polymérisation : on le trouve accompagné d'une dicétone tétraméthylénique (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 113-114; 1907) et d'un nouveau polymère, dimoléculaire (Eb. 170-171°), à agréable odeur poivrée, que NaOH transf. en un acide facilement sol.; ce produit ne forme qu'une monophénylhydrazone f. 66-67°. L'eau, l'alcool, les amines transf. le diméthylcétène en dérivés isobutyriques.

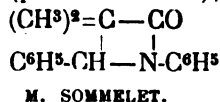
Le diméthylcétène (2 mol.) s'unit aux bases tertiaires (1 mol.) en donnant des comb. qui, contrairement à celles qu'engendre le diphénylcétène, sont tout à fait stables et ne réagissent pas, n'étant pas dissociées, comme le cétène libre, et en part. ne sont pas sensibles à l'action de l'oxygène : Diméthylcétène-quinoléine crist. incol. f. 81-82°; les ac. min. dilués chauds ou H_2O à 120° la transf. par fixation de 1(H_2O) en un acide (la comp. corr. à 2 diméthylcétène + 1 quin. + 1 H_2O), f. à 152-153°; l'acide fixe Br et est oxydé par MnO_4K alcalin; HCl conc. chaud le transf. en quinol. et ac. isobutyrique. Cet acide se laisse étherifier par les alcools et SO^4H_2 ; éther éthylique, f. 60,5-61°5; éther méthylque, f. 58-59°; ces mêmes éthers peuvent être produits directement par chauffage avec l'alcool en présence d'une trace de SO^4H_2 , de la diméthylcétène-quinoléine. Cette dernière fixe l'aniline pour former une anilide, f. 109-110°. — Diméthylcétène-quinaldine, f. 119,5-

120°5... *p*.-toluquinaldine, f. 129-130°. — ... *acridine*, f. 127-128° ... *pyridine*, huileux et très instable; HCl dilué et froid le transf. en un *acide* f. 84-96° que HCl chaud décomp. en pyridine et *ac. isobutyrique* ... *collidine* huileux.

Les formules typiques de ces comb. semblent être les suivantes, en prenant pour types la diméthylcétène-quinoléine et l'acide qui en dérive

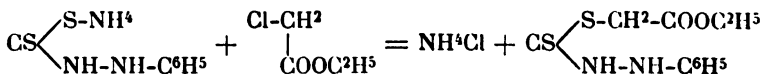


Le diméthylcétène s'unit encore à la quinonæ (prod. f. à 104°5);
à la benzylidène-aniline (*lactame* f. à 148-149°)

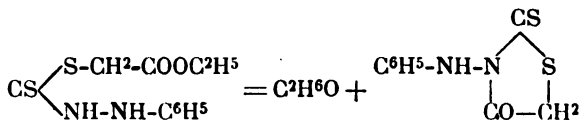


M. SOMMELET.

Sur les acides rhodaniques substitués et leurs produits de condensation avec les aldéhydes (V); R. ANDREASCH (*Mon. f. Ch.* t. 27, p. 1211-1222; 31.12.1906). — L'auteur prépare les dérivés de l'acide rhodanique phénylé. Celui-ci s'obtient en traitant le produit de la réaction du sulfure de carbone sur un mélange de phénylhydrazine et d'ammoniaque par le chloracétate d'éthyle. Il se forme dans cette action deux produits: le *phényldithiocarbazino-acétate d'éthyle* et l'acide *ν-phénylaminorhodanique*. Le premier crist. en fines aiguilles soyeuses f. à 108-109° et résulte de la condensation:



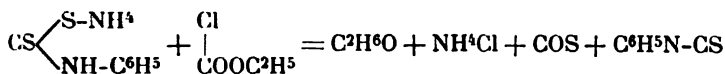
le second se forme aux dépens de celui-ci par perte d'alcool:



il f. à 125°. Comme tous les acides rhodaniques, il se condense avec les aldéhydes sous l'infl. de l'acide acétique à chaud. L'*acide β-benzylidène-ν-phénylaminorhodanique*. crist. en aiguilles jaunes

f. à 195° ; l'acide β -o.-oxybenzylidène-v-phénylaminorhodanique crist. en aiguilles jaune d'ambre f. à 170-173° ; l'ac. β -diméthyl-p.-aminobenzylidène-v-Ph. forme une poudre crist. rouge cinabre f. à 219° ; l'acide β -furfurylidène-v-Ph. crist. en aiguilles jaunes f. à 168°.

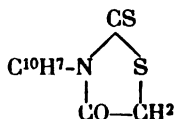
Si dans la préparation de l'acide rhodanique, on remplace l'éther monochloracétique par l'éther chloroformique, il se fait une vive réaction, presque explosive, il se dégage des gaz et il se forme une masse cristallisée. Celle-ci, versée dans l'eau, s'y dissout et fait place à une huile jaune qui est le phénylsénévol. En modérant la réaction en diluant dans l'alcool, il se dégage un gaz combustible qui est l'oxysulfure de carbone :



Cette réaction doit être étudiée de plus près.

A. WAHL.

Sur les acides rhodaniques substitués et leurs produits de condensation avec les aldéhydes (VI) ; Aloïs WAGNER (*Mon. f. Ch.*, t. 27, p. 1233-1244 ; 31.12.1906). — L'acide γ - α -naphtylrhodanique :



s'obtient en condensant le sulfure de carbone avec l'ammoniaque et l' α -naphtylamine, puis faisant agir sur l' α -naphtyldithiocarbamate d'ammon. ainsi formé, l'éther monochloracétique. Il crist. en feuillets jaunâtres f. à 167-168°. Dans cette réaction, il se forme comme terme intermédiaire l' α -naphtyldithiocarbaminé-acétate d'éthyle crist. en aiguilles f. à 81°.

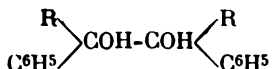
L'acide naphtylrhodanique se condense avec les aldéhydes par son groupement CH^2 ; l'acide β -benzylidène- γ - α -naphtylrhodanique forme des fines aiguilles f. à 159°.

L'acide γ - β -naphtylrhodanique s'obtient de la même manière que l'isomère α au moyen de la β -naphtylamine ; il fond entre 180-190° ; le β -naphtyldithiocarbaminé-acétate d'éthyle forme des aiguilles f. à 83°, l'acide β -benzylidène- γ - β -naphtylrhodanique crist. en feuillets microscopiques jaunes f. à 202°, l'acide β -furfurylidène- γ - β -naphth. crist. en aiguilles jaunes f. à 208°.

La phénétidine est également susceptible de fournir un acide rhodanique : l'acide γ -p.-éthoxy-phénylrhodanique crist. en aiguilles ne fondant pas nettement vers 182°. L'acide impur se condense plus facilement avec les aldéhydes que le produit pur : l'acide β -benzylidène- γ -p.-éthoxyphénylrhodanique forme des crist. jaunes f. à 212-214° ; l'acide β -furfurylidène- γ -p.-éthoxyphénylrhodanique f. à 197°.

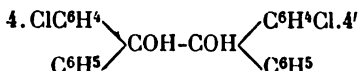
A. WAHL.

Sur les transpositions atomiques intramoléculaires (VII) ; P.-J. MONTAGNE (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 253-272 ; 1907). — Sur l'influence des substituants du groupe phénilyque dans la transformation des benzopinacones en benzopinacoline. L'auteur étudie les isomérisations des pinacones

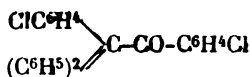


(R = phényle substitué), au point de vue de l'influence exercée sur le sens de l'isomérisation par le groupement substituant fixé sur le phényle. On sait (Acree, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 34, p. 1383 ; 1905) que la pinacone

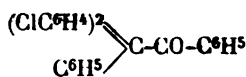
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}^6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{array} \text{COH-COH} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}_4-\text{CH}_3 \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{array}$ se transf. en totalité en la pinacoline $(\text{CH}_3-\text{C}^6\text{H}_4)_2 = \text{C}(\text{C}^6\text{H}_5)-\text{CO}-\text{C}^6\text{H}_5$; l'auteur a examiné le cas de la dichloro-4.4'-benzopinacone



qui subit pour 60 0/0 la transf. en (I) et pour 40 0/0, la transf. en (II).



(I).



(II).

De plus, après l'isomérisation, le $\text{C}^6\text{H}_4\text{Cl}$ est toujours rattaché au reste de la moléc. par le même atome de C.

p-Chlorobenzophénone prép. par $\text{C}^6\text{H}_5\text{COCl} + \text{C}^6\text{H}_5\text{Cl}$ ou par $\text{Cl-C}^6\text{H}_4-\text{COCl} + \text{C}^6\text{H}_6$, en présence de AlCl_3 ; sa sol. alcool. insolée subit la transf. en pinacone, mais il est plus avantageux de réduire par $\text{Zn} + \text{C}^2\text{H}_4\text{O}^2$; en pptant ensuite par l'eau, on obtient un insoluble dont l'épuisement à l'alcool bouill. fournit la *dichlorobenzopinacone*, accompagnée de dichlorobenzopinacoline et de *p*-chlorobenzhydrol. Ce *p*-chlorobenzhydrol, a été reproduit par

hydrogénation de la *p*-chlorobenzophénone, en présence d'alcool par HgNa à 3 0/0 ; après crist. dans l'éther, il fond à 62° ; si on réduit la *p*-chlorobenzophénone par HI (éb. 127°) + P, on obtient le *p*-chlorodiphénylméthane, éb. 298° sous 742^{mm}, 5.

La transf. de la dichlorobenzopinacone en dichlorobenzopinacoline est facilement effectuée par chauffage avec CH³-COCl, puis le mélange obtenu des pinacoline a été chauffé avec KOH alcool. ; la pinacoline (I) se déc. alors avec formation d'acide benzoïque et de chlorotriphénylméthane, tandis que (II) donnait ac. *p*-chlorobenzoïque et dichlorotriphénylméthane. Les 2 acides produits simultanément, pouvant être dosés, renseignaient sur l'importance de chacune des deux transf. possibles.

Le mélange des 2 triphénylméthanes oxydé par CrO³ n'a permis d'isoler que la dichloro-4.4'-benzophénone dont la formation démontre que l'atome de chlore maintient sa position sur le noyau benzénique.

M. SOMMELET.

Sur les transpositions atomiques intramoléculaires (VIII) ; P.-J. MONTAGNE (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 273-284 ; 1907). — *Préparation de la trichloro-2.4.6-benzophénone et des α et β-naphtylphénylcétone.*

Trichloro-2.4.6-benzophénone, par C⁶H⁵-COCl et le trichloro-1.3.5-benzène en présence de AlCl³ en chauffant au B.-M. à 90-110° ; après crist. dans C²H⁶O, elle fond à 103°5 ; Eb₇₆₃ = 356° (description cristallog.) ; la trichlorobenzophénone est plus avantageusement prép. par le chlorure de trichlorobenzoyl et C⁶H⁶, en présence de AlCl³. — Le C⁶H⁵-COCl, réagissant, en présence de AlCl³ sur le naphthalène fournit un mélange de 78.5 0/0 d'α-naphtylphénylcétone avec 14 0/0 du dérivé β, pour un rend. total de 92.5 0/0. Dérivé α : f. à 75°5 ; Eb₇₆₄ = 386° ; Eb₁₉ = 225°. Dérivé β : f. 82° ; Eb₇₅₄ = 398°.

M. SOMMELET.

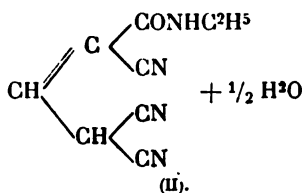
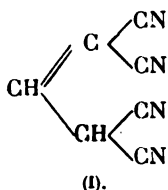
Notice sur la tétraméthyl-2.-4.2'.-4'-benzophénone ; J. BESSEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 285-288 ; 1907). — L'auteur a déjà communiqué (*R. tr. ch.*, t. 24, p. 1 ; *Bull. Soc. chim.* [3], t. 34, p. 590 ; 1905) que CCl⁴, réagissant en présence de AlCl³ sur le m.-xylène, fournit le dichlorure de la tétraméthylbenzophénone, facilement transf. en la cétone corr. Cette cétone ne se laisse ni oximer, ni transf. en phénylhydrazone, d'où impossibilité de la soumettre à la transf. de Beckmann. Aussi, l'auteur a cherché à la reproduire synthétiquement par dist. sèche du m.-xylylate de Ca ; pour la cétone synth., Eb₇ = 188° ; D₁₅ = 1.043 ; n_{D15} = 1.5869.

L'ac. m.-xylylique a été obtenu par oxydation progressive de la diméthyl-2.-4-acétophénone ; par MnO^4K dilué et froid, on la convertit d'abord en $(\text{CH}^3)^2=\text{C}^6\text{H}^3\text{-CO-CO}^2\text{H}$, puis, par H^2O^2 , (Holle-mann, *R. tr. ch. P.-B.*, t. 23 ; p. 169. *Bull. Soc. chim.* [3], t. 32, p. 590 ; 1905), on provoque un dégag. de CO^2 et formation d'acide m.-xylylique.

M. SOMMELET.

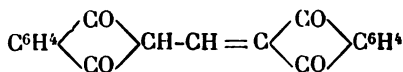
Action du chloroforme sur les groupes méthyléniques et méthényliques ; A. KOETZ et W. ZOERNIG (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 74, p. 425-448 ; 30.11.1906). — On sait, par les travaux de Oppenheim et Pfaff, de Conrad et Guthzeit, d'Errera, que CHCl^3 réagit en présence d'éthylate de Na sur les éthers acétylacétique, malonique, cyanacétique et sur la cyanacétamide. Les auteurs ont appliqué la même réaction à l'acétylacétone, au nitrile malonique, à la désoxybenzoïne, au dicétohydrindène et à des éthers maloniques substitués.

Avec le nitrile malonique, on obtient, non pas le nitrile méthénylbismalonique (I), mais le *monoiminoéther* (II) ou son tautomère.



crist. jaune clair f. à 244° avec décomposition. — Chauffée avec CHCl^3 et l'éthylate de Na à 78° , la désoxybenzoïne n'est pas transformée ; à 150° sous pression elle est réduite en stilbène.

A 78° , l'acétylacétone reste de même inaltérée, mais à 130° sous pression elle fournit l'*oxy-5-diacétyl-2.4-méthyl-1-benzène* f. à 112° avec production intermédiaire probable de la *méthénylbisacétylacétone*, comp. déjà obtenus par Claisen dans l'action de l'éther orthoformique sur l'acétylacétone, en présence d'anhydride acétique. L'action de CHCl^3 sur le dicétohydrindène donne le *méthénylbisdicétohydrindène* f. à 303° ,



déjà préparé par Errera à l'aide de la méthode de Claisen précédente.

Lorsqu'on fait agir sur les éthers maloniques monoalcoylés, des comp. renfermant plusieurs halogènes unis au même at. de C,

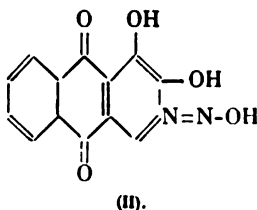
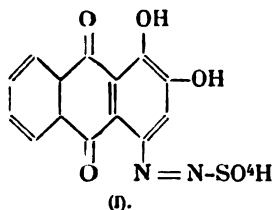
on peut ne substituer qu'une partie seulement des halogènes. Avec CH_3I^3 et l'éther éthylmalonique sodé, on peut obtenir l'*iodo-méthyl-éthyl-malonate d'éthyle* $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{O}^4\text{I}$, huile b. à $137-138^\circ$ sous 12 mm. Avec CHCl_3 , les éthers méthyl-, propyl- et benzyl-maloniques ont fourni un dér. dichloré et un dér. monochloré, mais il n'a pas été possible de substituer le troisième at. de chlore. L'*éther méthényldichlorométhylmalonique* $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^4\text{Cl}^2$ est une huile b. à 129° sous 12 mm.; le *comp. propylé* corr. b. à $156-158^\circ$ sous 16 mm.; le *comp. benzylé* b. à $207-209^\circ$ sous 16 mm. L'*éther méthénylmonochlorodiméthylmalonique* $\text{C}^{11}\text{H}^{27}\text{O}^3\text{Cl}$, huile jaune b. à $171-173^\circ$ sous 12 mm.; le *comp. propylé* corr. b. à $210-213^\circ$ sous 12 mm.; le *comp. benzylé* à $263-265^\circ$ sous 14 mm.

Chauffé en présence d'éthylate de Na et de CHCl_3 sous pression à 120° , l'éther monochloromalonique ne fournit que de l'éther éthanetétracarbonique, il en est de même avec CHBr_3 et CHI_3 .

F. MARCH.

Sur les dérivés des aminoalizarines; G. SCHULTZ et J. ERBER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 74, p. 275-296; 29.9.1906). — Certains de ces dér., obtenus par acétylation et benzoylation des α et β -aminoalizarines, ont été déjà décrits dans un mémoire préliminaire (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 28, p. 502; 1902).

Les auteurs ont repris l'étude de la diazotation de ces deux comp. L' α -aminoalizarine peut être diazotée quantitativement en sol. sulfurique conc. par NO^2Na . Le sulfate d' α -diazoo-alizarine (I)



se décomp. à 140° et prend une coloration foncée; par sublimation ou par ébull. avec les ac. dil., il se transforme en purpurine; avec les alcalis, à la température ordinaire, il donne de l'alizarine.

La β -aminoalizarine, diazotée de même, fournit un sulfate que l'eau ou même l'alcool décomposent en donnant la β -diazooalizarine (II), poudre rouge décomposable à 135° . Par ébull. avec les alcalis, les ac. ou l'alc., elle se transforme en alizarine. Le sulfate d' α -diazooalizarine ne fournit aucun dér. de copulation ni en sol. ac., ni en sol. alcaline, car il est détruit à froid. La β -diazooali-

zarine est au contraire plus stable en sol. alcal. et fournit, avec une sol. alcal. d'ac. β -naphtholdisulfonique R, une matière color. peu stable.

Par sulfonation à l'aide de l'ac. SO^4H^2 à 20-40 0/0 d'anhydride, l' α -aminoalizarine se transforme en ac. *dioxy-1.2-anthraquinone-4-sulfonique-3*, masse crist., presque insol. dans l'éther, très sol. dans l'eau; le *sel de Ba* est violet foncé; le *sel d'Ag* est rouge brun, sol. dans l'eau bouill. Par oxydation au moyen de NO^3H , cet ac. fournit de l'ac. phtalique, ce qui démontre sa constitution. Si l'on fait bouillir son produit de diazotation, il donne, à côté d'ac. purpurine-sulfonique, de l'ac. alizarine-sulfonique-3 qui présente les mêmes propriétés que celui que l'on obtient par sulfonation de l'alizarine.

F. MARCH.

Sur deux nouvelles méthodes de préparation de l'alcool tétraméthylénique (cyclobutanol); N. J. DEMJANOW et M. DOJARENKO (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2594-2597; 8.5.1907). — I. La première méthode employée par les auteurs consiste dans l'action de l'iode sur le tétraméthylène-carbonate d'argent. Une moléc. de sel sec est broyée avec 1 atome d'iode et mélangée de verre grossièrement pilé. On chauffe dans un ballon, vers 90-95° a lieu une réaction assez vive avec dégagement de CO^2 . On distille alors dans le vide (40 à 60 mm.) au bain d'alliage, en ayant soin que la tempér. du bain ne dépasse pas 200°. Le distillat est constitué par un mélange d'ac. tétraméthylène-carbonique et de *tétraméthylène-carbonate de cyclobutanol*. Ce dernier corps est un liquide mobile peu sol. dans l'eau, d'une odeur particulière, bouillant à 198°,5-199° sous 750 mm. Par saponification, il donne le *cyclobutanol*. Ce dernier bout à 123° sous 733 mm.; il donne par oxydation nitrique de l'ac. succinique. Son *phényluréthane* crist. dans l'alcool étendu en prismes brillants f. à 110-111°. — II. La seconde méthode mise en œuvre est l'électrolyse du tétraméthylène-carbonate de potassium. Les produits liquides formés contiennent du cyclobutanol et son éther tétraméthylène-carbonique.

R. MARQUIS.

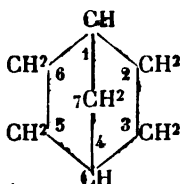
Réactions catalytiques à hautes températures et à hautes pressions (XI). Réductions catalytiques en présence d'oxydes métalliques; W. IPATIEW (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1281-1290; 13.4.1907). — D'après l'auteur, l'hydrogénation des composés organiques en vase clos, sous une pression initiale d'hydrogène d'environ 120 atm. et vers 250°, est beaucoup plus rapide en présence

d'oxyde de nickel qu'en présence de nickel métallique réduit. Il a établi ce fait en étudiant l'hydrogénation du benzène dans diverses conditions. L'oxyde de nickel, à la fin de l'expérience, n'est que très partiellement réduit. L'auteur décrit les composés suivants :

Dicyclohexyle. Obtenu par hydrogénation du diphényle. Bout à 240-241°. — *Décahydronaphtalène* $C^{10}H^{18}$. Bout à 189-191°. — *Dicyclohexyléthane* $C^8H^{14}-CH^2-CH^2-C^8H^{14}$. Obtenu à partir du dibenzyle. Liq. bouillant à 274-275°,5. — β -*Décahydronaphtol*. Masse crist. f. à 99-100°, éb. à 242-244°, odeur de menthe poivrée.. — α -*Décahydronaphtol*. F. à 57-59°, éb. à 245-250°.

R. MARQUIS.

À propos de la nomenclature des dérivés du camphane et du fenchane ; J. KONDAKOW (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 74, p. 420-422; 10.11.1906). — L'auteur demande la suppression dans la nomenclature de noms de camphane, norcamphane, fenchane, etc. en rapportant ces composés au *bicycloheptane* :



Ces composés prendraient ainsi les noms suivants :

Norcamphane.....	diméthyl-7.7-bicycloheptane.
Camphane.....	ortho-triméthyl-1.7.7-bicycloheptane.
Dihydrofenchène.....	méta-triméthyl-2.7.7-bicycloheptane.
Norisocamphane.....	diméthyl-2.2-bicycloheptane.
Isocamphane.....	ortho-triméthyl-2.2.3-bicycloheptane.
Fenchane.....	méta-triméthyl-2.2.4-bicycloheptane.
Isofenchane.....	para-triméthyl-2.2.5-bicycloheptane.

F. MARCH.

Contribution à la connaissance de l'albane de *Ficus Vogelii* (communication préliminaire) ; D. SPENCE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 999-1000; 23.3.1907). — La résine de *Ficus Vogelii* a été séparée du caoutchouc par des extractions à l'acétone bouillante suivies de décantations. Par évaporation, on a obtenu une poudre blanche

amorphe qui, par cristallisation fractionnée dans l'alcool absolu, a donné deux substances. L'une f. à 201-205°, crist. en aig. sol. dans le benzène, l'éther, le chloroforme, peu sol. dans l'alcool froid et l'acétone. Elle se comporte comme un corps neutre et n'est pas attaquée par KOH alcoolique. Son analyse et son poids moléculaire correspondent à la formule $(C^{16}H^{26}O)^2$. L'autre substance f. à 154°; elle est isomère de la première. L'auteur nomme ces substances α - et β -albane.

R. MARQUIS.

Les nitrosites du caoutchouc et leur emploi pour l'analyse des caoutchoucs bruts et des produits en caoutchouc ; Paul ALEXANDER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1070-1078; 23.3.1907). — I. L'auteur a étudié l'action, sur un grand nombre de sortes de caoutchouc, des gaz nitreux provenant soit de la décomposition du nitrate de plomb, soit de l'action de NO^3H sur l'amidon. Il a obtenu, dans tous les cas, un produit $C^9H^{12}O^6N^2$ différent du nitrosite C de Harries (voir *Bulletin*, t. 30, p. 745). Ce produit, jaune brun, amorphe, se déc. à 90-110°. Il est très sol. dans l'acétone et l'éther acétique et peut être ppté de ces solutions par le benzène, l'alcool, l'eau, CCl^4 . Il est sol. aussi dans les alcalis et dans l'ammoniaque, ainsi que dans les sol. de CO^3Na^2 ; il est reppté sans altération par les acides minéraux. La formule du caoutchouc étant en C^{10} , la formation d'un produit $C^9H^{12}O^6N^2$ doit être accompagnée d'une formation de CO^2 , ce que l'auteur a vérifié. L'auteur attribue la différence de ses résultats avec ceux d'Harries à la façon différente dont le caoutchouc était purifié. La composition du gaz nitreux employé a aussi une influence. En ce qui concerne le dosage du caoutchouc, la formation du nitrosite C ou du produit $C^9H^{12}O^6N^2$ conduit sensiblement aux mêmes résultats.

II. Dans la 2^e partie de son mémoire, l'auteur fait l'application de cette méthode de dosage aux caoutchoucs vulcanisés.

R. MARQUIS.

Sur le myrténol, un alcool primaire $C^{10}H^{16}O$ de l'essence de Myrtis communis L. ; F. W. SEMMLER et K. BARTELT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1363-1377; 13.4.1907). — Pour isoler le myrténol à l'état de pureté, on éthérifie par l'anhydride phtalique la portion bouillant à 95-110° sous 10 mm. de l'essence de myrte. Par cristallisation dans l'éther de pétrole à point d'éb. élevé, on obtient le *phtalate acide de myrtényle* en crist. durs f. à 114-115°, $[\alpha]_D = +21^\circ, 36$ (sol. alcool.), dont le sel d'Ag f. à 102°. Le *myrténol*, régénéré

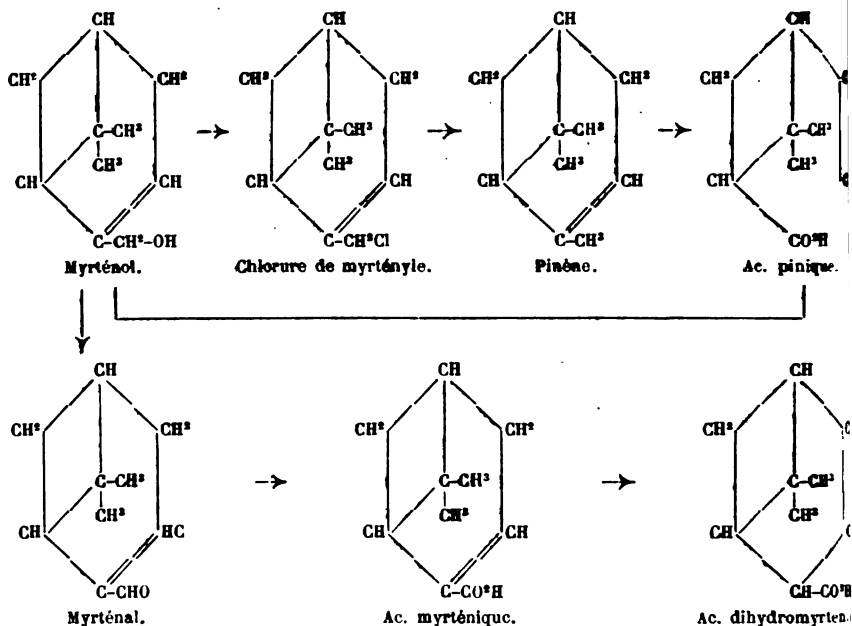
de son éther phthalique, bout à $102^{\circ},5$ sous 9 mm., à $222-224^{\circ}$ à la pression ordinaire, $d_{20} = 0,9763$, $n_D = 1,49668$, R. M. = 45,46 (calc. pour $C^{10}H^{16}O^{\frac{1}{2}} = 45,04$), $\alpha_D = +45^{\circ}45'$ (pour 100 mm.). Traité par Na en sol. amylique bouillante, il n'est pas sensiblement réduit. — *Chlorure de myrtényle*. On l'obtient en traitant le myrténol en sol. dans l'éther de pétrole par PCl_5 . Il bout à 90° sous 12 mm., $d_{20} = 1,015$, $n_D = 1,49762$, R. M. = 49,2 (calc. 48,48), $\alpha_D = +24^{\circ}$ pour 100 mm. Lorsqu'on réduit le chlorure de myrtényle par Na et l'alcool bouillant, on obtient un carbure $C^{10}H^{16}$ fortement dextrogyre qui est identique au pinène : Eb. à $47-50^{\circ}$ sous 10 mm., à $155-158^{\circ}$ sous la P. ord., $d_{20} = 0,862$, $n_D = 1,4695$, $\alpha = +28^{\circ}$ (pour 100 mm.), bis-nitrosochlorure f. à 114° . A côté du pinène on obtient l'oxyde d'éthyle et de myrtényle bouillant à $80-85^{\circ}$ sous 10 mm., $d_{20} = 0,899$, $n_D = 1,4725$. — *Myrténal* $C^{10}H^{14}O$. Cette aldéhyde s'obtient par oxydation chromique du myrténol en sol. acétique. Elle bout à $87-90^{\circ}$ sous 10 mm., $d_{20} = 0,9876$, $n_D = 1,50420$, R. M. = 44,96 (calc. 43,79). Son oxime f. à $71-72^{\circ}$. — *Acide myrténique* $C^{10}H^{14}O_2$. Le nitrile de cet acide s'obtient en chauffant l'oxime du myrténal avec de l'anhyd. acétique; il bout à $100-102^{\circ}$ sous 10 mm., $d_{20} = 0,967$, $n_D = 1,49192$, $\alpha_D = +44^{\circ}30'$ (pour 100 mm.). L'acide fond à 54° et bout à 148° sous 9 mm. Son éther méthylique bout à 99° sous 9 mm., $d_{20} = 1,022$, $n_D = 1,48616$, R. M. = 50,55 (calc. 49,84). Par hydrogénation de l'ac. myrténique, par Na et l'alcool amylique, on obtient l'ac. dihydro-myrténique $C^{10}H^{16}O_2$ bouillant à $142-144^{\circ}$ sous 8 mm., $d_{20} = 1,049$, $n_D = 1,48519$, R. M. = 4,59 (calc. 45,7).

L'oxydation manganique du myrténol donne un acide bouillant à $212-216^{\circ}$ sous 10 mm., qui a été identifié avec l'ac. pinique (le point d'ébullition de $170-180^{\circ}$ sous 12 mm. donné par Wallach pour cet acide est inexact).

Le myrténol se laisse facilement étherifier. Ont été préparés : le formiate de myrtényle bouillant à $93-97^{\circ}$ sous 10 mm., $d_{20} = 1,009$, $n_D = 1,47936$ et l'acétate de myrtényle bouillant à $105-107^{\circ}$ sous 9 mm., $d_{20} = 0,9865$, $n_D = 1,47838$. La saponification de ces éthers régénère le myrténol inaltéré.

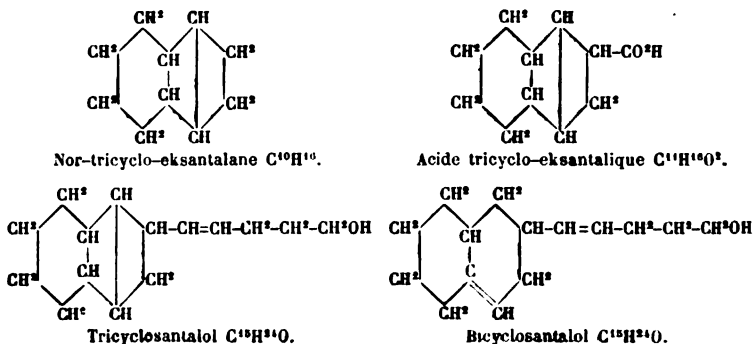
Les auteurs ont étudié, en outre, la portion, non étherifiée par l'anhyd. phthalique, de l'essence de myrte. Elle bout à $90-120^{\circ}$ sous 10 mm., $d_{20} = 0,924$, $n_D = 1,48228$, $\alpha_D = +1^{\circ}15'$ (pour 100 mm.); sa composition diffère très peu de celle du myrténol. Elle contient un produit de nature aldéhydique ou cétonique, car elle donne une semicarbazone f. à 130° .

Les formules suivantes expriment les faits relatifs à la constitution du myrténol et de ses dérivés :



R. MARQUIS.

Contribution à la connaissance des parties constituantes des huiles essentielles; F. W. SEMMLER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1120-1124; 23.2.1907). — Ce mémoire sert, en quelque sorte, d'introduction au mémoire suivant sur le santalol.



L'auteur montre l'existence, dans les huiles essentielles, de composés tricycliques.

Une grande partie des sesquiterpènes et des alcools sesquiterpéniques sont dérivés d'un terpène tricyclique.

Le santalol tricyclique $C^{15}H^{24}O$ donne par oxydation un acide $C^{11}H^{16}O^3$, l'ac. tricyclo-eksantalique qui, par perte de CO^2 , fournit le nor-tricyclo-eksantalane $C^{10}H^{16}$. Tous ces composés ont pu être transformés en des composés isomères bicycliques. Les formules précédentes indiquent les constitutions probables de ces corps.

R. MARQUIS.

Recherches sur le santalol; F. W. SEMMLER et K. BODE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1124-1145; 23.3.1907). — Le santalol employé dans ces recherches avait les constantes physiques suivantes : Eb: à 161-168° sous 10 mm.; $d_{20} = 0.973$, $n_D = 1.50974$, $\alpha_D = -21^\circ$ (tube de 100 mm.). Un autre échantillon avait : $d_{16} = 0.973$, $n_D = 1.50974$, $\alpha_D = -18^\circ, 30'$ (100 mm.), R. M. = 67.3 (calculé pour $C^{15}H^{24}O$ $\bar{F}$: 65.97, et pour $C^{15}H^{24}O$ $\bar{F}$: 67.67). L'analyse concordait avec la formule $C^{15}H^{24}O$.

I. L'oxydation chromique du santalol, en sol. acétique, donne une aldéhyde $C^{15}H^{22}O$, le *santalal*, bouillant à 152-155°, $d_{20} = 0.995$, $n_D = 1.51066$, R. M. = 65.6 (calc. pour $\bar{F}$: 64.63), $\alpha = +13$ à $+14^\circ$ (pour 100 mm.). La *semicarbazone* du santalal f. vers 230°; son *oxime* f. à 104-105° et bout à 182-185° sous 10 mm.; traitée par l'anhyd. acétique, elle donne un *nitrile* $C^{15}H^{21}N$ bouillant à 162-166° sous 9 mm., $d_{20} = 0.990$, $n_D = 1.5033$, R. M. = 64.24 (calc. 64.35), $\alpha_D = +14^\circ$ (100 mm.). — L'acide *santalique* $C^{15}H^{22}O^3$, correspondant à ce nitrile, est une huile épaisse bouillant à 192-195° sous 9 mm.; son *éther méthylique* bout à 160-164° sous 10 mm., $d_{20} = 1.002$, $n_D = 1.49097$, R. M. = 71.71 (calc. 70.79).

Traité par PCl^5 , le santalol se transforme en *chlorure de santaly'e* $C^{15}H^{23}Cl$, liquide bouillant à 147-155° sous 10 mm., $d_{20} = 1.0398$, dont la réduction, par Na et l'alcool, conduit au γ -*santalène* $C^{15}H^{24}$ bouillant à 118-120° sous 9-10 mm., $d_{20} = 0.9355$, $n_D = 1.5042$. La réduction du santalol, par l'ac. iodhydrique et le phosphore, conduit à un carbure $C^{15}H^{26}$ bouillant à 125-130° sous 12 mm., $d_{20} = 0.8999$, $n_D = 1.48712$, R. M. = 65.85 (calc. pour $C^{15}H^{26}$ $\bar{F}$: 65.54).

II. L'oxydation manganique du santalol fournit une petite quantité de *dioxy-dihydrosantalol* $C^{15}H^{26}O^3$ bouillant à 215-220° sous 10 mm.; mais le produit principal d'oxydation est l'acide *tricyclo-eksantalique* $C^{11}H^{16}O^3$ (formule développée dans le mémoire précédent), qui se forme aussi quand on oxyde le santalol au moyen de l'ozone en présence de l'eau. — L'ac. tricyclo-eksantalique f. à

71-72° et bout à 165-167° sous 10 mm., $d_{20} = 1.071$; son *amide* f. à 106°; son *éther méthylique*, obtenu au moyen du sel d'argent, bout à 125-128° sous 10 mm., $d_{20} = 1.0164$, $n_D = 1.47838$. La distillation du sel de Ca donne un *carbure* $C^{10}H^{14}$ ayant une grande analogie avec le cymène, éb. à 45-50° sous 13 mm., $d_{20} = 0.872$, $n_D = 1.49145$, R. M. = 45.20 (calc. pour $C^{10}H^{14}$ $\bar{f}$: 44.83). — Par réduction à l'alcool et au sodium du tricyclo-eksantalate de méthyle, on obtient le *tricyclo-eksantalol* $C^{11}H^{16}O$ bouillant à 130-132° sous 10 mm., $d_{20} = 0.9859$, $n_D = 1.49478$, α_D variable : tantôt -1° , tantôt $-11^\circ, 30'$.

Le produit principal de l'oxydation du santalol par l'ozone est l'*aldéhyde tricyclo-eksantalique* $C^{11}H^{16}O$, que l'on obtient aussi en oxydant le tricyclo-eksantalol par CrO_3 . Cette aldéhyde bout à 112-114° sous 10 mm., $d_{20} = 1.01$, $n_D = 1.4976$, $\alpha_D = +3^\circ, 30'$ (100 mm.); sa *semicarbazone* f. vers 156°; son *oxime* bout à 140-150° sous 10 mm., $d_{20} = 1.03$, $n_D = 1.506$, $\alpha_D = +1^\circ$; par déshydratation de l'oxime, on arrive au *nitrile tricyclo-eksantalique* bouillant à 114-120° sous 10 mm., $d_{20} = 1.002$, $n_D = 1.4881$, $\alpha_D = +6^\circ$, lequel par hydratation fournit l'acide décrit plus haut.

Le *nor-tricyclo-eksantalane* $C^{10}H^{16}$ s'obtient lors de la décomposition par distillation dans le vide de l'ozonide du santalol; il bout à 57-59° sous 9 mm., à 183°,5 sous 767 mm., $d_{20} = 0.885$, $n_D = 1.46856$, R. M. = 42.74 (calc. pour $C^{10}H^{16}$: 41.82, pour $C^{10}H^{16} \bar{f}$: 43.52), $\alpha_D = -11^\circ$.

III. Les composés précédents, tricycliques, ont pu être transformés en isomères bicycliques.

Quand on traite à froid l'ac. tricyclo-eksantalique en sol. méthylalcoolique par HCl gazeux, jusqu'à saturation, on le transforme en éth. méthylique de l'acide hydrochlorobicyclo-eksantalique, bouillant à 154-156° sous 9-10 mm., $d_{20} = 1.101$, $n_D = 1.496$, $\alpha_D = +17^\circ$ (tube de 100 mm.). Par saponification alcaline, cet éther perd HCl et donne l'*acide bicyclo-eksantalique* $C^{11}H^{16}O_2$ f. à 64°, éb. à 164-166° sous 9 mm., $[\alpha]_D = -41^\circ, 81$ (sol. alcool.), dont l'*éther méthylique* bout à 125-128° sous 9 mm., $d_{20} = 1.091$, $n_D = 1.48809$. Cet acide est oxydé par MnO_4K en donnant un acide bouillant à 190-250° sous 10 mm.; il est également oxydé par l'ozone en donnant un produit bouillant à 160-200° sous 9 mm.

La réduction du bicyclo-eksantalate de méthyle conduit au *bicyclo-eksantalol* $C^{11}H^{16}O$ bouillant à 130-134° sous 9 mm., $d_{20} = 0.9791$, $n_D = 1.50051$. — En réduisant, par Na et l'alcool, l'éther (décrit plus haut) de l'ac. hydrochlorobicyclo-eksantalique, on arrive à l'*acide dihydro-bicyclo-eksantalique* f. vers 58°, éb. à

166-169°, dont l'éther méthylique bout à 127-132° sous 9 mm., $d_{20}=1.009$, $n_D=1.48131$. A cet acide correspond le *dihydro-bicyclo-eksantalol*, qu'on obtient par réduction de son éther, éb. à 128-133° sous 10 mm., $d_{20}=0.9724$, $n_D=1.492$. — La transformation du nor-tricyclo-eksantalane en nor-bicyclo-eksantalane se fait, comme dans le cas de l'acide eksantalique, par fixation et enlèvement consécutif de HCl. Le produit intermédiaire, le *chloro-dihydro-nor-bicyclo-eksantalane* f. à 63°, éb. à 93-96° sous 8-9 mm.

Le *nor-bicyclo-eksantalane* $C^{10}H^{16}$ bout à 62-64° sous 9 mm., à 186-189° sous 760 mm., $d_{20}=0.8827$, $n_D=1.4779$, R. M. = 43.59 (calc. pour $C^{10}H^{16}$ $\bar{f}$: 43.52), $\alpha_D = -19^\circ$ (100 mm.).

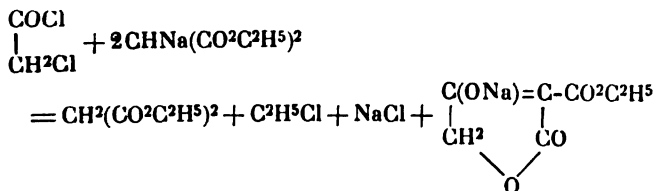
Lorsqu'on traite par PCl^5 le tricyclo-eksantalol, on obtient un chlorure bouillant à 110-114° sous 10 mm. ($d_{20}=1.0083$, $n_D=1.47438$), dont la réduction engendre le *bicyclo-eksantalane* $C^{10}H^{15}.CH^3$ bouillant à 72-74° sous 10 mm., $d_{20}=0.871$, $n_D=1.4774$, R. M. = 48.6 (calc. pour $C^{11}H^{18}$ $\bar{f}$: 48.1).

Le tricyclosantalol a pu être transformé en bicyclosantalol par l'action de SO^4H^2 en sol. acétique (10 gr. santalol, 20 gr. $C^2H^4O^2$, 1 gr. SO^4H^2). La portion du produit de réaction, bouillant entre 155-175° sous 10 mm., avait les constantes suivantes : $d_{20}=0.981$, $n_D=1.5179$, R. M. = 67.7 (calc. pour $C^{15}H^{24}O^2$ $\bar{f}$: 67.67), $\alpha_D = -28^\circ$ (100 mm.).

L'action de KOH alcoolique sur le santalol, à 160°, fournit un alcool $C^{11}H^{18}O$ bouillant à 127-135° sous 10 mm., $d_{20}=0.9738$, $n_D=1.495$, dont l'acétate bout à 142-148° sous 12 mm., $d_{20}=0.987$, $n_D=1.47642$. L'oxydation chromique de cet alcool donne une aldéhyde $C^{11}H^{16}O$, dont la semicarbazone f. vers 132°.

R. MARQUIS.

Une nouvelle synthèse de l'acide tétronique; Erich BENARY (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1079-1083; 23.3.1907). — L'action du chlorure de chloracétyle sur le malonate d'éthyle sodé donne naissance à l'éther de l'ac. tétronique- α -carbonique :



Cet éther, déjà connu, f. à 124-125°. Concurrément, il se forme un produit crist. en aiguilles f. à 91-92°, qui est le dérivé éthylique

du précédent. Ce dérivé éthylique, traité par la phénylhydrazine, donne une substance f. à 188-189°, qui est une hydrazide. Traité par l'aminonitrique, il donne un composé $C^7H^9O^4N$ f. à 243°. Traité par l'hydroxylamine, il fournit un acide hydroxamique f. à 180°, peu sol. dans les solvants usuels.

L'éther tétronique- α -carbonique, saponifié par l'eau de baryte, donne le sel de Ba de l'ac. correspondant; ce sel, traité par SO^4H^2 ét., se décomp. avec dégag. de CO^2 et fournit l'ac. tétronique.

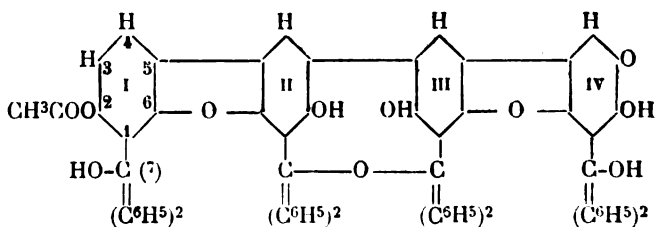
En condensant le bromure de bromisobutyryle avec le malonate sodé, on arrive, par un processus analogue, à l'ac. γ , γ -diméthyl-tétronique

$$\begin{array}{c} CH^3-CO \\ | \\ CO-O-C(CH^3)_2 \end{array}$$

paillettes incol. (benzène) f. à 142-143°, modérément sol. dans l'eau, donnant avec $FeCl^3$ une color. rouge et avec NO^2Na une color. violette.

R. MARQUIS.

Sur la condensation du benzile avec la résorcine (II). *Dérivés du m.-tétradioxy-2.6-tritanol*; H. von LIEBIG (*Journ. f. prakt. ch.*, t. 74, p. 345-420; 10.11.1906). — Voir *Bull. Soc. chim.* (3), t. 32, p. 322 et 323; 1904; t. 36, p. 835; 1906). La condensation du benzile avec la résorcine en présence de KOH ou de CO^2K^2 fournit à 130-140° un mélange de dix nouveaux composés, d'où l'on peut extraire par l'ac. acétique bouill., après traitement à l'eau bouill., une matière color. rouge dont l'étude (constitution, stéréoisomérisation, coloration, fluorescence, etc.) fait l'objet du présent mémoire. Cette mat. color. rouge jaune $C^{78}H^{54}O^{10}$ f. à 288°; elle est très peu sol. dans la plupart des solvants, assez sol. dans le phénol bouill., l'aniline, la pyridine; elle possède vraisemblablement la constitution :



ou acétoxy-2_I-m.-tétradioxy-2.6-tritanol-diéther-6_I.2_{II}.6_{III}.2_{IV}-anhydride-7_{II}.7_{III}. Par distill. sèche, avec ou sans poudre de Zn, et surtout avec les sels alcalins, elle donne du diphenylméthane; elle fournit un sel trisodique et un sel tripotassique renfermant C^2H^5OH , rouge foncé.

Chauffée à reflux avec Zn en poudre et de l'ac. acétique, la mat. color. se transforme en *m.-tétradioxy-2.6-tritane-éther-6_I.2_{II}.6_{III}.2_{IV}*, $C^{76}H^{54}O^6$ crist. dans le benzène avec C^6H^6 qu'il perd à 150°, et f. à 215-216°; on n'a pu l'obtenir pur; les sol. incol. ont une fluorescence bleue. Chauffée à 280-320° jusqu'à ce que la fusion soit complète et que le dégagement gazeux soit terminé, elle fournit l'*anhydro-2.7-acétoxy-2-m.-tétradioxy-2.6-tritane-one-1-ol-1_{II}.1_{III}.1_{IV}-diéther-6_I.2_{II}.6_{III}.2_{IV}* (éther tritanonique brun) $C^{78}H^{48}O^7$, lamelles brun foncé sol. dans C^6H^6 bouill. ou dans $CHCl^3$ avec fluorescence verte, f. à 273°, donnant un produit de réduction incol., $C^{78}H^{60}O^7$, f. à 213-215°.

Avec KOH alcool., on obtient le *m.-tétradioxy-2.6-tritanol-triéther-6_I.2_{II}.6_{II}.2_{III}.6_{III}.2_{IV}* (ou par abrég. *triéther*) $C^{76}H^{52}O^9$, lamelles brill. jaune d'or, f. au-dessus de 300°, insol. dans l'éther en sol. ac. et le *m.-tétradioxy-2.6-tritanol-diéther-6_I.2_{II}.6_{III}.2_{IV}* (*diéther*) $C^{76}H^{54}O^{10}$ sol. dans l'éther, f. à 151°.

Traitée par HCl conc. en tube scellé à 100-200°, ou bien, en suspension dans l'alc. bouill., par HCl gazeux, ou chauffée avec de l'ac. acétique renfermant de l'ac. SO^4H^2 , la mat. col. rouge se transforme en sels du *m.-tétradioxy-2.6-tritane-one-1_{IV}-ol-1_I.1_{II}-diéther-6_I.2_{II}.6_{III}.2_{IV}-anhydride-7_{II}.7_{III}* (éther tritanonique rouge). Ce comp. $C^{76}H^{48}O^7$, crist. dans C^6H^6 en lamelles, dans $CHCl^3$ en aig. rouges f. à 274°; les sels qu'il donne avec les ac. minéraux même en sol. aq. à 10 0/0 sont bien crist. et violets; son produit de réduction, aig. brill. $C^{76}H^{58}O^7$, f. à 210-211°.

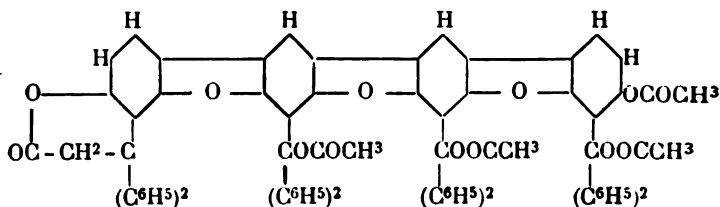
Avec l'ac. SO^4H^2 conc. au B.-M., elle fournit un ac. *sulfonique* en lamelles rouge foncé, f. au-dessus de 330°, sol. dans l'eau froide et l'alc. Chauffée au B.-M. avec de l'anhydride acétique en prés. d'ac. SO^4H^2 conc., elle donne à côté de l'éther tritanonique précédent, le dér. *diacétylé 6_{II}.2_{III}* du *m.-tétradioxy-2.6-tritanol-diéther-6_I.2_{II}.6_{III}.2_{IV}*, $C^{80}H^{58}O^{12}$. Ce dérivé donne avec le benzène froid et l'éther acétique des combin. bien cristallisées qui perdent le solvant au B.-M. et par ébull. avec de l'éther il se transforme en un anhydride, le dér. *diacétylé α* $C^{80}H^{56}O^{11}$. Quand on les chauffe rapidement, ces deux comp. fondent vers 150° et perdent ensuite le groupe acétyle sous forme d'acétaldéhyde. Le dérivé α, traité par l'alc. froid, l'acétone bouill. ou le benzène bouill., subit une transposition en donnant un dér. *diacétylé β*, f. à 208°, caractérisé par une combin. avec C^6H^6 très stable et une combin. avec l'acétone crist. en beaux rhomboèdres.

Par ébull. avec de l'alc., les dér. précédents se transforment en un autre comp., le dér. *diacétylé γ*, f. entre 120 et 130°, caractérisé

par ses combin. avec les alc. méthylique et éthylique, avec l'acétone et l'éther acétique. Tous ces comp. perdent les groupes acétyles sous l'action de la chaleur en donnant l'éther tritanonique rouge; leurs sol. ont une fluorescence d'un bleu faible. En chauffant avec de l'acétate de Na et de l'anhydride acétique ces comp. ou l'éther tritanonique lui-même, on obtient, à côté du *dér. dianhydrotétracétylé* $7_{II}.6_{II}.7_{III}.2_{III}$, du *m.-tétradioxy-2.6-tritanol-triéter* $II.I; I.IV; IV.III$, $C^{84}H^{56}O^{11}$, poudre bleu foncé sol. dans l'éther, insol. dans l'alc., f. vers 200° , et de l'*ac. m.-tétradioxy-2.6-tritane-ol-I.IV-acétique-II.III* $C^{80}H^{58}O^{12}$, aig. blanches f. à $222-224^{\circ}$ sol. dans l'alc.; le *dér. diacétylé* δ $C^{80}H^{58}O^{11}$, aig. f. entre 180 et 190° ; par ébull. en sol. alcool., il se transforme en un *dianhydride* $C^{80}H^{58}O^9$ f. à $180-190^{\circ}$.

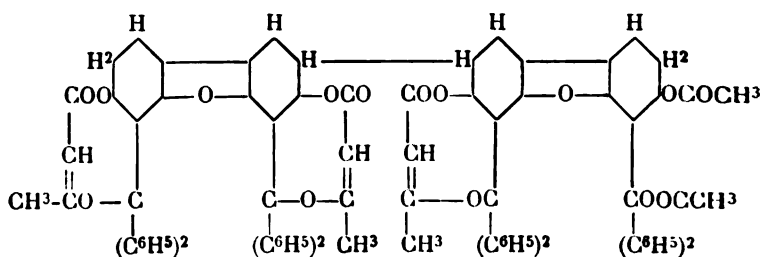
Dans la préparation du *dér. diacétylé* du diéter précédent, on peut encore isoler un *dér. tétracétylé* $C^{84}H^{62}O^{14}$, ppt amorphe, incol., suintant à 115° , donnant un *anhydride* $C^{84}H^{16}O^{13}$, poudre jaunâtre.

Par acétylation à l'aide de l'anhydride acétique, avec ou sans acétate de sodium, la mat. color. rouge fournit le *dér. anhydro-7_I,2_I-pentacétylé* du triéter :



lamelles jaunes, difficilement sol. dans l'alc. et l'acétone, f. à 247° (*dér. pentacétylé*, poudre brune, $C^{86}H^{62}O^{14}$) et le *dér. anhydro-7_I,2_I-hexacétylé* du diéter, $C^{88}H^{60}O^{15}$, incol., sol. dans l'alc. et suintant à 115° .

Cette acétylation, en prés. de poudre de zinc, conduit au *dér. trianhydro-7_I.2_I.7_{II}.2_{II}.7_{III}.2_{III}-octacétylé* de l'octohydrodiéter :



Ce comp., f. à 120-125° après dessiccation au B.-M. et sol. dans l'éther, subit par l'alc. une transposition en donnant un isomère f. à 174° insol. dans l'éther.

La mat. color. rouge, traitée par une sol. alcool. de différents ac., fournit un *chlorhydrate* $C^{78}H^{54}O^{10} + 2HCl + H^2O$, fines aig. jaune clair, un *sulfate*, poudre jaune f. vers 260°, un *phosphate*, poudre jaune, un *picrate*, ppté jaune f. à 135-140°; avec CH^3COCl elle donne une combinaison très instable, poudre jaune; avec le sulfate de méthyle, une poudre crist. jaune brun.

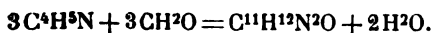
Au triéther correspondent un *chlorhydrate* $C^{76}H^{52}O^9 + 3HCl$, aig. jaune brun, un *sulfate* $C^{76}H^{52}O^9 + 1.5SO^4H^2$ lamelles jaune d'or, un *phosphate*, une *comb.* avec CH^3COCl ; à son dér. anhydropentacétylé, un *chlorhydrate* $C^{86}H^{60}O^{13} + 3HCl$, aig. jaunes, un *sulfate* $C^{86}H^{60}O^{13} + 2.5SO^4H^2$. A l'éther tritanonique brun correspondent un *chlorhydrate* $C^{78}H^{48}O^7 + 2HCl$, deux *sulfates*, l'un avec $1SO^4H^2$, poudre brune; l'autre avec $2SO^4H^2$, brun violet; à l'éther tritanonique rouge un *chlorhydrate*, aig. violettes, un *sulfate* et un *phosphate*, aig. bleu violet, une combinaison avec $2CH^3COCl$ poudre noir bleuâtre et avec $(CH^3)^2SO^4$, aig. violettes. Ces chlorhydrates, sulfates et phosphates sont stables en prés. d'eau froide; ils sont rapidement décomposés par l'eau bouill., KOH alcool. froide, KOH aq. bouillante.

F. MARCH.

Sur les acides monocarboniques du thiophène; G.-L. VERMANN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 293-310; 1907). — Étude des mélanges des acides α et β -thiophénecarboniques au point de vue des courbes de solidification, et de la comparaison de leur conduct. élect. à celle des acides isolés.

M. SOMMELET.

Sur l'action de l'aldéhyde formique et du chlorure de méthylène sur le pyrrol; A. PICTET et A. RILLIET (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1166-1172; 23.3.1907). — L'aldéhyde formique en sol. à 40 0/0 réagit vivement sur le pyrrol en donnant un produit rouge foncé non étudié. Avec l'ald. en sol. à 4 0/0, la réaction est plus lente; elle se fait le mieux en présence de qq. gouttes de SO^4H^2 et donne naissance à un corps blanc amorphe, insol. dans tous les solvants organiques, ainsi que dans les acides et les alcalis. Ce corps a pour formule $C^{11}H^{12}N^2O$ et sa formation a lieu d'après l'équation :

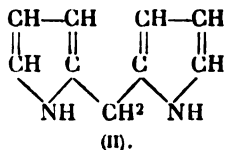
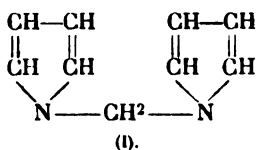


Soumis à la distillation sèche, ce corps donne un liquide conte-

nant surtout de l' α -méthylpyrrol (chloromercurate f. à 75-76°, déc.). Distillé en présence de poudre de zinc, il fournit un liquide basique à odeur pyridique qui est constitué vraisemblablement en majeure partie par l' α -picoline (chloromercurate f. à 160°).

Le pyrrol potassé (2 mol.), chauffé avec CH_3Cl (1 mol.) en tube scellé à 120-130° pendant 2 heures, fournit un mélange de deux méthylène-di-pyrrols qu'on sépare par crist. dans l'alcool.

Le moins sol. de ces corps crist. en aig. blanches f. à 112°, insol. dans l'eau, les acides et les alcalis, sol. dans l'éther et le benzène. Il ne réagit pas sur le potassium; c'est le *N*-méthylène-dipyrrol (I).



Le second corps crist. en aig. ou en paillettes (éth. de pétrole) f. à 66°, dont les solubilités sont les mêmes que pour le précédent. Il réagit sur le potassium en formant un dérivé potassé; c'est donc le *C*-méthylène-dipyrrol (II).

Le *N*-méthylène-dipyrrol se transforme en l'isomère *C* quand on le chauffe 4 heures à 300° en tube scellé.

Les auteurs ont essayé, mais sans succès, de transformer ces méthylène-dipyrrols en β pyridyl-pyrrols par distillation au travers d'un tube chauffé au rouge. Ils ont pu caractériser la pyridine parmi les produits formés.

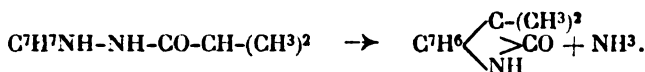
R. MARQUIS.

Sur l'hémopyrrol; William KUSTER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2017-2020; 11.5.1907). — L'auteur a continué l'étude des produits d'oxydation de l'hémopyrrol. L'oxydation de la fraction acide de ce corps lui a fourni l'imide méthyléthylmaléique qu'il a caractérisée avec certitude. L'oxydation de la fraction basique a fourni la même imide.

Il suit de ces observations (et de celles précédemment faites) que l'hémopyrrol est un mélange dans lequel se trouvent deux dérivés pyrroliques possédant tous deux le caractère basique, et dont l'un a de faibles propriétés acides. Ce dernier, facilement oxydable, doit être le β . β -méthyléthylpyrrol. L'autre est soit la β . β' -méthyléthylpyrroline, soit l' α . β' -diméthyl- β' -éthylpyrrol ou — pyrroline.

R. MARQUIS.

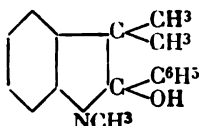
Sur les indolinones ; K. BRUNNER (*Mon. f. Ch.*, t. 27, p. 1183-1192 ; 31.12.1906). — L'o.-tolylhydrazide de l'acide isobutyrique se forme en chauffant les deux corps au bain de paraffine à 130° et constitue des feuillets cristallins f. à 93°. Quand on chauffe ce produit avec la chaux en poudre à 190°, il perd NH_3 et se transf. en une indolinone : la *B₁-méthyl-Pr-diméthyl-3.3-indolinone*.



Elle forme des feuillets f. à 150° et distillant à la press. ord. à 285-295° sans déc. Cette indolinone donne, avec le nitrate d'argent, un *sel d'argent* blanc cristallin et avec l'eau de brome un *dérivé bromé* f. à 179-180°. La p.-tolylhydrazide de l'ac. isobutyrique s'obtient de la même manière et fournit, quand on la chauffe avec la chaux à 220-240°, la *B₃-méthyl-Pr-diméthyl-3.3-indolinone* qui crist. soit en feuillets ou en aiguilles f. à 144-145° ; elle donne un sel d'argent gélatineux et un *dérivé bromé* f. à 214°.

A. WAHL.

Sur un nouvel indolinol ; Guido JENISCH (*Mon. f. Ch.*, t. 27, p. 1223-1233 ; 31.12.1906). — Celui-ci dérive de la méthylphénylhydrazone de l'isopropylphénylcétone. La cétone a été préparée en calcinant un mélange de benzoate et d'isobutyrate de calcium. La méthylphénylhydrazone correspondante a été ensuite mise en contact avec une solution alcoolique chlorhydrique de ZnCl_2 ; il s'est déposé après quelques jours des aiguilles. On les essore, fait crist. dans l'alcool méthylique et les déc. par KOH ; il se forme ainsi un produit cristallisé, f. à 101-102°, basique, dont la compos. correspond au *Pr-triméthyl-1.3.3-phényl-2-indolinol*



Cette constitution est démontré par le fait de la synthèse de ce produit au moyen du bromure de phénylmagnésium et de la *Pr-triméthyl-1^a.3.3-indolinone*.

La base forme des sels doubles : avec le chlorure de fer, on obtient des aiguilles vertes, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NCl} + \text{FeCl}_3$; avec le chl. de platine, un *chloroplatinate* f. à 216-216°5. Le *picrate* est une poudre jaune cristalline f. à 139-140°.

A. WAHL.

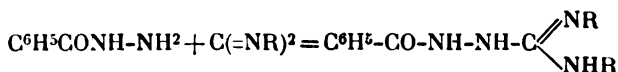
Sur quelques pipéridides ; A.-P.-N. FRANCHIMONT, W. van RIJN, et H. FRIEDMANN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 26, p. 228-239; 1907). — *Malonpipéridide* $C^{13}H^{22}O^3N^2$, par 2 mol. pipéridine sur 1 mol. éther malonique; crist. (de l'éther de P) f. à 57°. *Succin-pipéridide* $C^{14}H^{24}N^2$, par le chlorure de succinyle sur une sol. aq. ou étherée de pipéridine; crist. (de l'éther de P) f. à 70°; NO^3H réel la transf. en nitropipéridine. *Orthonitrobenzopipéridide* $C^{15}H^{14}O^3N^2$ par le chlorure *o*-nitrobenzoïque sur une sol. aq. de pipéridine, en présence d'alcali; crist. (de l'alcool) f. à 56°. Inattaqué par NO^3H réel. *Paranitrobenzopipéridide* préparé comme le précédent, crist. prismatiques un peu jaunes (de l'alcool chaud) f. à 120°, 5, sol. en éther, insol. en H^2O ; NO^3H réel est sans action. *Métanitrobenzopipéridide* crist. un peu jaunâtres f. à 83°; inattaqué par NO^3H réel. Les auteurs n'ont constaté ni pour le dérivé méta, comme l'avait avancé Schotten, ni pour l'*o*. ou le *p*. la cristall. de ces comb. avec des quant. d'eau notables. — Le mémoire contient la description cristallog. des comb. ortho et para.

Dinitrobenzopipéridides préparées par les chlorures et la pipéridine en sol. benz. *Dérivé 1.2.4*, aig. jaunâtres f. à 159°. *Dérivé 1.3.5*, écailles brillantes f. à 147°. NO^3H réel ne les attaque pas.

M. SOMMELET.

Synthèses dans la série du triazol; M. BUSCH (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 74, p. 533-549; 21.12.1906). — L'action des ac. et des chlorures d'ac. sur les *acylaminoguanidines* ne conduit pas à des endiminotriazols, comme les *triacylaminoguanidines* (*D. ch. G.*, t. 38, p. 4049); on n'observe qu'une déshydratation avec formation de triazols.

TRIAZOLS OBTENUS AVEC LES DIALCOYLBENZOYLAMINO GUANIDINES ; H. BRANDT. — Ces *acylaminoguanidines* se forment avec un bon rendement par l'action de la benzhydrazide sur les carbodiimides :



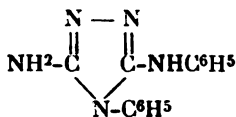
La *diphénylbenzoylaminoguanidine*, aig. f. à 173° avec décomp. est accompagnée de son produit de condensation le *diphénylanilidotriazol* f. à 211°. Ce produit se forme encore par l'action de KOH alcool. ou de l'ac. formique à 170° en tube scellé; il est stable vis-à-vis de HCl conc., même à 180° en tube scellé.

La *di-o-tolyl-benzoylaminoguanidine* f. à 151°, presque insol.

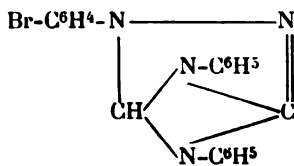
dans l'éther, perd H^2O , quand on la chauffe à sa temp. de fusion, en donnant le *phényl-o.-tolyl-o.-toluidotriazol*, poudre blanche f. à 142° , $C^{22}H^{20}N^4$. La *di-p.-tolyl-benzoylaminoguanidine* se transforme à 190° en *triazol* corr. f. à 196° .

Il n'a pas été possible de combiner la semicarbazide avec la carbodiphénylimide et d'isoler l'aminotriazol corr. (I).

SUR LES ENDIMINOTRIAZOLS ; H. BRANDT. — La *p.-bromanilido-diphénylguanidine*, poudre blanche f. à 141° , fournit par condens. avec la formaldéhyde le *bromophénylanilido-phényldihydrotriazol*, aig. f. à 119° qui est oxydé par NO^2H en *p-bromophényl-1-phényl-4-endanilodihydrotriazol* (II)



(I).



(II).

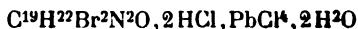
aig. f. à 223° avec décomp. (*nitrate* f. à 265° , *chlorhydrate* et *sulfate* peu sol.).

L' α -*naphtylaminodiphénylguanidine* f. à 143° donne par oxydation avec HgO un dér. azoïque f. à 148° et par l'action de l'ac. formique à 180° en tube scellé le *phényl- α -naphtyl-endanilodihydrotriazol*, $C^{24}H^{18}N^4$, lamelles jaunes f. à 212° (*nitrate* f. à 219°). La β -*naphtylaminodiphénylguanidine*, aig., f. à 152° fournit de même un dér. azoïque, prismes f. à 172° , et un *triazol* f. à 205° (*nitrate* f. à 238°).

La *diphényl-benzylamino-guanidine*, huile épaisse, donne avec C^6H^5COCl , le *benzylidiphénylendanilodihydrotriazol*, poudre jaune f. à 186° (*nitrate* f. à 239°) et avec l'aldéhyde formique le *benzyl-1-phényl-4-anilido-3-dihydrotriazol* qui se transforme par oxydation en *endanilotriazol* f. à 129° (*nitrate* peu sol. dans l'eau).

SUR LES PRODUITS DE L'ACTION DES CARBODIMIDES SUR LA PHÉNYL-4-SEMICARBAZIDE ; G. BLUME. — Si l'on traite par la phénylsemicarbazide la carbodiphénylimide en sol. benzénique, on obtient la *phényl-4-diphénylguanyl-1-semicarbazide* $C^{30}H^{19}ON^5$, aig. f. à 171° , qui se transforme par fusion ou par $HCOOH$ à 175° en phénylanilidotriazolone. A la carbodi-o.-tolylimide correspondent la *phényl-4-di-o.-tolylgvanyl-1-semicarbazide*, aig. f. à 164° , et l'*o-toluido-o-tolyl-triazolone* $C^{16}H^{16}ON^4$, prismes f. à 183° . F. MARCH.

Sur des combinaisons de chlorhydrates d'alcaloïdes avec des chlorures métalliques et sur les dérivés bromés correspondants ; A. CHRISTENSEN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 74, p. 161-188 ; 29.8.1906). — L'action de Cl ou de Br actifs sur les alcaloïdes naturels a empêché jusqu'à présent de préparer des combinaisons de ces alcaloïdes avec des chlorures métalliques comme on a pu le faire pour les bases pyridiques et la quinoléine. Traitées en sol. chlorhydrique par PbCl_4 , la quinine, la cinchonine, la cinchonidine ne donnent que des combinaisons instables, pptés cristallins jaunes, impurs. Au contraire, les dér. d'addition dibromés de ces alcaloïdes, précédemment étudiés par l'auteur (*Bull. Soc. chim.*, (3), t. 34, p. 1548 ; 1905) sont plus stables vis-à-vis du chlore et fournissent les combinaisons cherchées à l'état pur. La combinaison correspondant au dibromure de cinchonidine α



est un ppté cristallin jaune clair ; le dér. β corr. est un ppté amorphe impur. Avec les dibromures de cinchonine α et β , on obtient des combinaisons analogues.

Il en est de même avec MnCl_3 : quand on traite par HCl à 40 0/0 une sol. acétique de dibromure de cinchonidine α et d'acétate de Mn, il se forme un ppté cristallin vert, de formule



Le dér. β obtenu est une poudre verte, avec $1\text{H}_2\text{O}$ seulement ; il perd facilement du Cl et est moins stable encore que le dér. α .

Si l'on additionne une sol. chlorhydrique dil. des dibromures précédents de FeCl_3 , puis d'ac. HCl à 40 0/0, on observe d'abord la formation d'un ppté amorphe, jaune ; mais celui-ci se redissout par agitation, et la sol. devient jaune intense. Si l'on continue à ajouter de l'ac. HCl et surtout en présence d'un excès de FeCl_3 , il arrive un moment où le ppté ne se redissout plus, mais se sépare crist. Les alcaloïdes du quinquina se comportent d'une façon analogue en donnant des sels doubles, jaunes, de formule $\text{Alcal. } 2\text{HCl. FeCl}_3$, renfermant de l'eau de cristallisation.

Le dér. de la strychnine est rouge-brun, celui de la morphine brun, celui de la brucine brun-gris, celui de la cocaïne jaune ; les dér. de la caféine, de la pyridine, de la quinoléine sont jaunes. Ils perdent pour la plupart facilement leur eau de crist. et répondent, anhydres, à la formule $\text{Alcal. HCl. FeCl}_3$.

Les combinaisons bromées corr. se forment d'une façon analogue ; elles sont le plus souvent rouges ou brunes, beaucoup

moins stables que les combinaisons chlorées précédentes, très sol. dans l'eau et dans l'ac. HBr dil. ; les sol. aq. s'altèrent rapidement en donnant du bromure ferreux et un perbromure ou un bromhydrate d'alcaloïde bromé. Le dér. corr. à la cinchonidine



est un ppté rouge-orangé crist. ; avec la cinchonine, on obtient une poudre rouge, avec la quinine un ppté rouge amorphe, avec la caféine une poudre brun-rouge crist., avec la quinoléine un ppté brun foncé.

F. MARCH.

CHIMIE ANALYTIQUE

Emploi de l'acide succinique en alcalimétrie et acidimétrie ; J.-K. PHELPS et J.-L. HUBBARD (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 361-364 ; 12.4.1907). — L'acide succinique convient très bien comme acide destiné à déterminer le titre des diverses solutions alcalimétriques ou acidimétriques. Les meilleures méthodes de préparation de l'acide pur sont : 1° l'hydrolyse du succinate d'éthyle pur ; 2° l'hydratation de l'anhydride pur ; 3° la cristallisation de l'acide commercial dans l'eau chaude pure ou additionnée d'acide azotique.

Le succinate d'éthyle pur (Eb. 213,3-213,5, H=749 mm.) est hydrolysé par ébullition (4 h.) à l'ascendant avec NO³H et H²O. On emploie éther 20 cc., eau 200 cc., ac. azotique 3 gouttes. On concentre la solution jusqu'à cristallisation. Les cristaux sont ensuite soumis à de nouvelles cristallisations à l'eau, et séchés à l'air ou sur l'acide sulfurique. L'acide pur obtenu fond à 182°3. Pour le titrage, on emploie comme indicateur, la teinture de cochenille.

V. THOMAS.

Dosage électrolytique de l'antimoine ; M.-M. DORMAAR (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 349-360 ; 12.4.1907). — L'auteur a repris l'étude de la précipitation électrolytique de l'antimoine des dissolutions de ses sulfosels. Ce procédé de dosage conduit, comme on sait, à des chiffres trop forts. L'erreur augmente avec la densité du courant et la teneur de la solution en antimoine. Elle est en grande partie due à l'oxydation du métal précipité, mais l'oxydation n'est pas l'unique cause d'erreur. Les chiffres trouvés sont

encore trop élevés, même après réduction dans un courant d'hydrogène. Une autre cause d'erreur, moins importante que la précédente, est causée en effet, par l'inclusion dans le métal précipité, d'une petite quantité de liquide et par conséquent par la présence, dans le métal porté à la balance, de composés sulfurés.

L'oxydation du métal ne se produit pas par l'oxygène atmosphérique, mais est inséparablement liée au procédé électrolytique.

V. THOMAS.

Dosage des lessives alcalines étendues, partiellement carbonatées, d'après la méthode de Winckler; M. LE BLANC (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 344-348; 12.4.1907). — La méthode donne des résultats satisfaisants en liqueurs concentrées. En milieu étendu, on éprouve quelques difficultés provenant de ce qu'une solution de carbonate de soude, additionnée de chlorure de baryum rigoureusement neutre, devient lentement acide (Comp. Le Blanc et Novotny, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 674). Si l'on ajoute des quantités croissantes de CO_3Na^3 à une solution renfermant un mélange de chlorure de baryum et de baryte, la quantité de HCl nécessaire pour la neutralisation diminue progressivement. La diminution d'alcalinité de la liqueur croît régulièrement sans que toutefois cette diminution soit proportionnelle à la quantité de carbonate ajouté. On se trouve en présence d'un phénomène analogue à celui observé par Picton, Whitney et Ober (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 28, p. 678) pour la précipitation de la baryte d'une solution de BaCl_2 au moyen de As_2S_3 colloïdal. L'erreur reste la même, qu'on opère à chaud ou à froid; et des expériences préliminaires permettent de faire la correction.

A la fin de son mémoire, l'aut. rectifie quelques données concernant le degré d'hydrolyse du carbonate de chaux. A 18°, le degré d'hydrolyse mesuré par la détermination directe de solubilité, a été trouvé de 89 0/0. La méthode de conductibilité électrique conduit au chiffre de 95,5 0/0.

V. THOMAS.

Dosage des sels mercurieux par le permanganate de potasse; D.-L. RANDALL (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 53, p. 78-82; 12.3.1907). — Les solutions de sulfate mercurieux peuvent être titrées au moyen de MnO^4K . Par addition de MnO^4K à la solution, la fin de la réaction n'est pas nette. Pratiquement, en milieu sulfurique, on ajoute un excès de permanganate, puis on décolore par SO^4Fe en excès. On revient jusqu'à coloration persistante avec MnO^4K .

La méthode s'applique au nitrate mercurieux. Dans ce cas, le

liquide peut être acidifié par NO^3H , à la condition cependant que la teneur en acide ne dépasse pas 3 0/0.

V. THOMAS.

Dosage du fer en présence du titane ; F.-A. GOOCH et H.-D. NEWTON (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 213-216 ; 17.6.1907). — Le fer peut être dosé en présence de titane, après réduction préalable à l'état ferreux, au moyen du permanganate. Pour effectuer ce dosage, il est nécessaire, après réduction du fer, d'oxyder complètement les produits de réduction du titane. L'oxydant à employer doit par suite laisser inattaqués les sels ferreux.

Les aut. ont obtenu de bons résultats en réduisant la liqueur par le zinc ou le réducteur de Blair (amalgame de zinc : *The Chemical Analysis of Iron*, 6^e édit., p. 225). Après réduction, on réoxyde les produits de réduction du titane au moyen de CuO (ou SO^4Cu) et mieux encore au moyen d'oxyde de bismuth. Les sels d'argent ne peuvent être employés, car ils oxydent en même temps Ti et Fe^{II} . Après oxydation, on filtre et titre au permanganate.

V. THOMAS.

Sur le procédé à l'arséniate pour la séparation du magnésium des alcalins ; Philip E. BROWNING et W.-A. DRUSHEL (*Zeit. anorg. ch.*, t. 54, p. 141-145 ; 28.5.1907). — Des différents procédés proposés pour la séparation de la magnésie des alcalis (procédés à l'hydrate de baryte, à l'oxyde de mercure, au carbonate d'Am, à l'alcool amylique) aucun n'est complètement exempt d'erreur. La méthode à l'arséniate, étudiée par les auteurs donne par contre d'excellents résultats :

On précipite Mg (en solut. de chlorure) par addition d'un excès (40 à 80 0/0) d'une liqueur nettement ammoniacale d'arséniate d'Am. La précipitation est lente. On peut l'accélérer soit par refroidissement dans un mélange réfrigérant, soit en ajoutant 15 à 20 0/0 de son volume d'alcool. On filtre dans un creuset de platine percé de trous et garni intérieurement d'un filtre d'asbeste. On transforme par calcination en pyroarséniate.

La liqueur filtrée est évaporée à sec dans une capsule de platine en présence de 10 cc. de HCl et de 10 cc. de HBr fumants. On peut remplacer HBr par 1 à 3 gr. de AmBr . Le résidu, après chauffage approprié ne contient plus d'arsenic et renferme les alcalins à l'état de chlorures. On dissout dans un peu d'eau, transvase dans une capsule de Pt taré, ajoute SO^4H^2 dilué de son volume d'eau, chauffe graduellement au rouge et pèse.

V. THOMAS.

Méthode de recherche et de séparation qualitative des ferrocyanures des ferricyanures et des sulfocyanates ; Philip E. BROWNING et Howard E. PALMER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 315-318; 9.7.1907). — La méthode convient particulièrement bien, lorsqu'on se trouve en présence de faibles quantités de ferro- et de ferricyanure. Elle est basée sur la précipitation du ferrocyanure par les sels solubles de thorium, et la précipitation du ferricyanure par les sels de cadmium. Pratiquement, sur la solution à essayer, on prélève 5 à 10^{cm3} (solution diluée), on acidule légèrement par l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique, et l'on décompose par un sel soluble de thorium, jusqu'à précipitation complète. Le liquide tenant en suspension le ferrocyanure de thorium est alors agité avec de l'asbeste finement pulvérisée, puis filtrée.

Le précipité est traité après lavage par la soude concentrée, la solution obtenue est acidulée par HCl et la liqueur essayée au chlorure ferrique. La solution d'où le ferrocyanure de thorium a été séparé est traitée par un sel de Cd soluble, jusqu'à complète précipitation du ferricyanure. Celui-ci est séparé comme précédemment, puis redissous et la liqueur essayée aux sels ferreux.

Quant au liquide ne retenant plus ni ferro-, ni ferricyanure, il est essayé directement au point de vue du sulfocyanate ($\text{Fe}^2\text{C}_6\text{S}_6$).

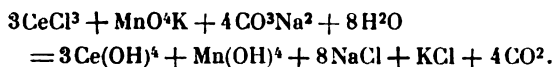
V. THOMAS.

Dosage volumétrique et précipitation du cérium par le permanganate de potasse ; R.-J. MEYER et A. SCHWEITZER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 104-120; 28.5.1907). — Les aut. ont étudié le dosage du cérium par le permanganate. Lorsqu'à une dissolution de sel de cérium, additionnée d'oxyde de zinc ou de magnésie, on ajoute du MnO_4K jusqu'à coloration persistante, on obtient toujours des chiffres trop faibles, qu'on opère du reste à froid ou à chaud. On arrive au contraire à des résultats exacts en opérant d'une façon inverse, c'est-à-dire en faisant tomber la solution de sel de cérium (chlorure, nitrate ou sulfate) neutralisée au besoin par CO_3Na^2 , dans un volume connu d'une solution titrée de MnO_4K , tenant en suspension de la magnésie calcinée, et portée au préalable à 60-70°. Il faut éviter de dépasser le point où se produit la décoloration, car si l'on revient en arrière, on a des résultats incertains.

Le dosage par la méthode précédente, appliqué à des mélanges de cérîte et de terres du même groupe ou du groupe de l'Yttria, conduit toujours à des chiffres un peu trop élevés; l'erreur paraît être attribuable à la fixation de petites quantités d'O par les terres étrangères en présence du Ce^{IV} . En particulier, la méthode appli-

quée au mélange de Th et de Ce des fabriques de thorine a donné par ex. 42 0/0 Ce au lieu de 40.62 (dosage effectué par la méthode de Knorre, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 24, p. 804).

L'addition de permanganate à une solution de sel de cérium renfermant d'autres terres en présence d'oxydes insolubles (MgO, CaO, etc.) ou de carbonate (Mg, Ca, Na) précipite en général non seulement le Ce, mais aussi de petites quantités d'autres terres. Le phénomène d'entraînement dépend de l'alcalinité de la liqueur, lorsque, par ex., on emploie CO_3Na^3 . Théoriquement, on doit avoir :



Or, en opérant avec une solution de terres du groupe de la célite, les aut. ont trouvé qu'avec les proportions de l'équation précédente : 1° une partie du Ce n'est pas précipité ; 2° le précip. renferme des traces de Di. En augmentant la teneur en CO_3Na^3 , la précip. du Ce est complète, mais le précipité est fortement souillé de Di ; en diminuant la teneur en carbonate, le cérium reste en quantité abondante dans la dissolution, mais le précipité est exempt de didyme. On peut par suite, en se basant sur ces expériences, obtenir du Ce pur assez facilement.

V. THOMAS.

Sur de nouvelles séparations de métaux dans un courant de gaz chlorhydrique sec ; P. JANNASCH et E. HEIMANN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 74, p. 473-487 ; 21.12.1906). — Ce procédé a permis aux auteurs de séparer l'étain du cadmium, le bismuth de Cd ou de Ag, l'antimoine soit de Pb, soit de Cu, soit de Cd ou de Ag. La substance pesée dans l'appareil à distillation est traitée par NO^3H ét. dont l'excès est chassé par un courant d'air, à 120° ; le résidu est soumis à la distill. dans un courant d'ac. HCl pur et sec. Si l'on veut peser directement le chlorure métallique restant, ce qui est possible avec Pb, Cd ou Ag, on chasse HCl par un courant d'air sec.

SnCl^2 commence à distiller à 140-150° mais il se forme en même temps un autre produit moins volatil qui se sublime sans fondre et il faut atteindre 280-320° pour que la séparation de Sn et de Cd soit quantitative. Dans le cas d'un mélange de Bi et de Cd, il faut atteindre 340-350° pendant 3 heures ; il est même préférable pour entraîner complètement BiCl^3 , d'interrompre la distillation et de la recommencer après avoir ajouté 2 à 3 gouttes de NO^3H .

La séparation de Bi et de Ag est complète après 2 heures de distillation, à 260°. Avec Sb et Pb ou Ag la distillation est effectuée à 250°; avec Sb et Cu, il faut atteindre 300-320°. La séparation de Sb et de Cd se fait dans les mêmes conditions que celle de Bi et Cd.

F. MARCH.

Réfutation ; P. JANNASCH et E. HEIMANN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 74, p. 488-498; 21.12.1906). — A la suite d'objections de Friedheim, les auteurs confirment l'exactitude de la méthode précédente et répètent certaines séparations (As et Pb, As et Cu, Bi et Pb) déjà décrites.

F. MARCH.

CHIMIE GÉNÉRALE

Quatorzième rapport annuel de la commission des poids atomiques; déterminations publiées pendant l'année 1906; F. W. CLARKE (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 249-262; 3.1907).

Sur la forme métallique des métalloïdes; Eduard JORDIS (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 2241-2245; 12.1907). — Considérations théoriques qu'il est impossible de résumer ici. L'auteur définit l'état métallique par les propriétés que possède un élément : de former des alliages, de ne pas être transparent, d'être un conducteur électrique de première classe, d'être bon conducteur de la chaleur, de se rendre au pôle négatif à l'électrolyse et d'être difficilement volatil.

P. CARRÉ.

Sur l'aspect microscopique des négatifs photographiques; W. SCHEFFER (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1203-1206; 12.1907). — Examen du grain des plaques photographiques. On trouvera dans le mémoire original de nombreuses photographies représentant les observations effectuées.

P. CARRÉ.

Sur la radioactivité du molybdate d'uranyle; E. WEDEKIND (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1108-1109; 11.1907). — D'après A. Lancien (*C. R.*, t. 144, p. 1434; 1907), la radioactivité du molybdate d'uranyle est supérieure à celle du nitrate et équivalente à celle du carbonate de baryum et de radium. L'auteur trouve des résultats inverses.

P. CARRÉ.

Sur le pouvoir radioactif du molybdate d'uranyle; A. von BARTAL (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1156-1157; 11.1907). — L'auteur trouve, ainsi que Wedekind (voyez plus haut), que le molybdate d'uranyle UO_2MO_4 (*molybdote*) de Lancien n'est pas plus actif que le nitrate d'uranyle ayant servi à sa préparation.

P. CARRÉ.

Études sur les liquides surfondus; S. W. YOUNG et W. E. BURKE (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 329-339; 3.1907). — Les auteurs ont choisi comme matière d'expérience le *p*-nitroluène, et en même temps, ils remplirent 300 tubes faits dans un même lot de

verre ; le diamètre intérieur était environ 6 mm. On fit le vide dans cent tubes avant de les sceller. Voici les conclusions des auteurs.

La température de solidification est très variable, mais en général la grande majorité des tubes montre ce qu'on peut appeler une *conduite normale*, se solidifiant tantôt au-dessus, tantôt au-dessous de la température moyenne ; on n'a aucune explication de ces particularités, dues peut-être à des poussières ou aux parois des tubes. La solidification est d'autant plus difficile que le tube a été chauffé plus longtemps à une température plus haute : il se produit une sorte de stérilisation. Dans une certaine mesure, cette stérilisation est permanente : ce qui peut être attribué à quelque réaction chimique, ou à un équilibre entre la substance et les parois du tube, ou les poussières ; dans le premier cas, l'action peut difficilement être attribuée à l'oxygène de l'air, car les tubes vides d'air se comportent comme ceux pleins d'air.

Cependant, la stérilisation n'est pas réellement permanente ; elle est simplement une manière d'être qui est annulée par une solidification subséquente. La réaction qui produit cet effet stérilisateur n'est pas réversible à l'état liquide. Le fait, pour la substance, de rester longtemps à l'état solide tend à produire une plus grande stérilisation que le chauffage prolongé : cette influence du temps à l'état solide est difficile à expliquer par l'hypothèse nucléaire.

O. BOUDOUARD.

Corps en suspension dans les solutions alcalines diluées ; W. R. WHITNEY et A. STROW (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 325-329 ; 3.1907). — De même qu'une trace d'alcali augmente la stabilité des colloïdes, elle a le même effet sur les émulsions et sur les suspensions. Cette action est probablement due à une augmentation dans la tension superficielle de la solution. L'auteur rappelle à cette occasion les expériences de Bliss sur les forces entre les particules liquides (*Phys. Review*, p. 241-273 ; 1895).

O. BOUDOUARD.

Recherches sur des changements d'état physique des colloïdes ; W. PAULI (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 53-79 ; 6.1907). — Ces recherches ont porté sur du sérum de bœuf appauvri en sels par une dialyse prolongée, et séparé par filtration du ppté de globuline. L'auteur a recherché l'influence qu'exercent sur la coagulation par ébullition, des quantités variables de divers

sels introduits dans la solution, cette dernière contenant des quantités variables de divers acides (ac. chlorhydrique et acétique).

E. LAMBLING.

Sur les changements de coloration des corps de constitution immuable ; A. HANTZSCH et W. H. GLOVER (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4153-4174 ; 20.11.1906). — Les auteurs ont étudié les variations de coloration que subissent certains corps dont la constitution est supposée immuable, lorsqu'on dissout ces corps dans différents dissolvants. Les expériences ont porté sur les substances suivantes dont quelques-unes sont nouvelles : Bis-diphényl-éthylène, azobenzène ; éthers éthylique, benzylique (aig. jaunes f. à 116°), acétique (f. à 88-89°) et benzoïque du benzène-azophénol-4' ; éthers éthylique, benzylique, acétique (f. à 97-98°) et benzoïque (f. 158°) du p.-toluène-azo-phénol-4' ; benzène-azophénol, p.-toluène-azophénol et leurs sels ; diacétyle, benzile, quinone, phénanthrène-quinone, o.-quinone-dioxime, β -naphtoquinone-dioxime ; *benzylhydroxylamino-tribromo-o.-quinone* (aig. orangées f. à 170°) ; *éther méthylique* (f. à 161°), *dérivé benzoylé* (paillettes f. à 119°), *éther benzylique* (prismes 168°) et *benzoate* (f. à 116°) de la β -naphtoquinone-dioxime ; *éther benzylique* de la β -naphtoquinone-monoxime (f. à 101° ; prismes jaunes).

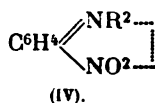
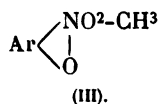
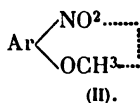
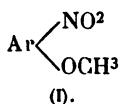
Les résultats de ce travail sont les suivants : Tous les corps étudiés, qui ne sont pas des électrolytes, obéissent à la loi de Beer. En second lieu, la coloration des azoïques est influencée très notablement par la nature du dissolvant ; ainsi, le benzène et CHCl_3 fournissent avec l'azobenzène des solutions qui sont plus colorées, que celles que donnent l'alcool et l'ac. acétique.

Les auteurs attribuent ce phénomène à la formation de combinaisons moléculaires ; il serait plus vraisemblable d'admettre un changement de constitution de la molécule.

Enfin, les groupements ONa , OCH_3 , OC^7H^7 , etc. jouent dans la molécule des azoïques le rôle d'auxochromes. P. FREUNDLER.

Sur la chromoisomérisie ; A. HANTZSCH (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1889-1892 ; 10.1907). — L'auteur a donné le nom de chromoisomérisie aux isomérisies qui correspondent au changement de couleur d'une substance. Il pense que tout changement de couleur d'un composé organique, dont le noyau n'est pas altéré, correspond à une isomérisation bien que dans la plupart des cas l'existence de ces isomères soit très difficile à mettre en évidence. Il cite plusieurs composés dont les colorations diverses correspondent

fort probablement à des constitutions différentes. C'est ainsi que les éthers nitrophénoliques, susceptibles de prendre une teinte incolore, jaune ou rouge, correspondraient aux formules.



Il cite d'autres exemples appartenant aux éthers oximinocétoniques, aux sels métalliques des dérivés dinitrés. Il pense que la formule $\text{R} \begin{smallmatrix} (\text{NO}^2) \\ (\text{NR}^2) \end{smallmatrix}$ adoptée pour les nitranilines doit être inexacte, ainsi que l'ont déjà montré les recherches optiques de Baly et Desch, mais que cette constitution serait plutôt de la forme (IV).

Les changements de coloration que peuvent présenter les azoïques résultent bien d'une isomérisie de structure ainsi qu'il résulte des travaux effectués par l'auteur et par Hilscher. Les sels alcalins jaunes de l'hélianthine par exemple, sont des sels alcalins d'azoïques vrais, $(\text{CH}^3)^2 : \text{N-C}^6\text{H}^4\text{-N=N-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^3\text{Me}$, tandis que la coloration rouge des liqueurs acides correspond à la forme quinonique, $(\text{CH}^3)^2 : \text{N-C}^6\text{H}^4\text{-N-NH-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^2\text{-O}$

P. CARRÉ.

Sur les équilibres entre les matières albuminoïdes et les électrolytes; V. SCAFFIDI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 42-53; 20.6.1907). — Complétant les recherches de Galeotti (*ibid.*, t. 48, fasc. 6), l'auteur a déterminé la composition centésimale, en eau, globuline et MgSO^4 , de solutions limpides pouvant exister à 55 et à 70°. Ainsi à 70° cette composition est comprise entre les deux limites extrêmes que voici : Eau 98.95 ; globuline 0.34 ; MgSO^4 0.71 et Eau 82.26 ; globuline 0.07 et MgSO^4 17.67. Il a établi en outre la courbe de coagulation et la courbe de congélation, c'est-à-dire que pour la première, par ex., il a déterminé la température à laquelle se trouble complètement une solution de globuline à 0^{sr},0278 dans 10 cc, dont la concentration a varié entre : Eau 99.22, MgSO^4 0.77 et eau 81.99 et MgSO^4 18.00. Cette température s'élève d'abord de 70°5 (pour 99.22 d'eau et 0.77 de MgSO^4) à 76°2 (pour 92.91 d'eau et 7.09 de MgSO^4) pour descendre finalement à 72°8 (pour 81.99 d'eau et 18.00 de MgSO^4). Ainsi se trouve donc résolu complètement le problème de l'équilibre pour chaque système : globuline, H^2O , MgSO^4 et pour chaque température pour laquelle une solution de globuline peut exister.

E. LAMBLING.

Équilibre et état final dans les réactions diastasiques; H. EULER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 146-158; 20.6.1907). — Considérations théoriques qui ne se prêtent pas à un extrait.

E. LAMBLING.

Sur une réaction diastasique réversible en système hétérogène; M. DIETZ (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 279-325; 16.7.1907). — La réversibilité de l'action saponifiante de la diastase pancréatique a été démontrée par Kastle et Læwenhardt (*Am. chem. J.*, t. 24, p. 491) et mieux encore par Pottevin (*C. R.*, t. 136, p. 1152 et t. 137, p. 378), dont le travail a servi de point de départ à l'auteur, pour étudier, au point de vue de la statique chimique et de la dynamique, le côté quantitatif de cette réaction. Son travail a porté sur les systèmes : Alcool éthylique + ac. oléique et surtout alcool iso-amylque + ac. butyrique normal. Pour les hypothèses que l'auteur fait en vue du calcul de ses résultats et pour le détail de ces résultats, la lecture du mém. orig. est indispensable. L'auteur insiste particulièrement sur ce fait que l'on obtient un état d'équilibre, que l'on parte soit du système : alcool + acide, soit du système : éther + eau. Mais, fait inattendu et en contradiction avec la théorie, l'équilibre n'est pas le même dans les deux cas.

E. LAMBLING.

CHIMIE MINÉRALE

L'air solide; H. ERDMANN (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1075; 10.1097). — Lorsqu'on évapore l'air liquide dans un bon vide (10-20^{mm}), il se prend en une bouillie cristalline, par suite de la cristallisation de l'azote. L'auteur pense que l'on pourrait utiliser ce fait industriellement pour la séparation de l'azote et de l'oxygène. La différence des points de fusion de l'azote (60° absolu) et de l'oxygène (moins de 40° absolu) est, en effet, plus grande que la différence de leurs points d'ébullition.

P. CARRÉ.

Tension de vapeur de l'iode; Grégory P. BAXTER, Ch. H. HICKEY et W. C. HOLMES (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 129-136; 2.1907). — La méthode employée a consisté à faire passer un volume mesuré d'air sec et pur, d'abord sur l'iode pur, puis dans

une solution de sulfite de sodium pour absorber l'iode volatilisé. De cette solution, l'iode est précipité à l'état d'iodure d'argent et pesé. On a trouvé pour la tension de vapeur de l'iode solide :

0°.....	0,030 mm.	40°.....	1,025 mm.
15.....	0,131	45.....	1,498
25.....	0,305	50.....	2,154
30.....	0,469	55.....	3,084
35.....	0,699		

La chaleur moléculaire de sublimation de l'iode à ces températures est de 15,1 kg-calories ou 63 kgjoules. O. BOUDOUARD.

Sur l'affinité des halogènes Cl, Br, I, pour le mercure ; M. C. SCHUYTEN (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1135 ; 11.1907). — Lorsqu'on expose au soleil une solution éthérée de bichlorure de mercure et d'iode, il y a formation d'iodure de mercure et mise en liberté de chlore. En solution aqueuse le brome peut aussi déplacer le chlore du chlorure de mercure. L'iode ne déplace pas le brome du bromure mercurique.

P. CARRÉ.

Action des chlorures de thionyle et de sulfuryle sur le sélénium et l'acide sélénieux ; Victor LENHER et H. B. NORTH (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 33-35 ; 1.1907). — Il y a formation de tétrachlorure de sélénium par action du chlorure de thionyle sur le sélénium et l'acide sélénieux, par action du chlorure de sulfuryle sur le sélénium ; on peut au contraire sublimer de l'acide sélénieux dans la vapeur de chlorure de sulfuryle.

O. BOUDOUARD.

Azoture de sélénium ; N. LENHER et E. WOLESENSKY (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 215-216 ; 2.1907). — Le produit de la réaction entre l'ammoniaque et le chlorure de sélényle en solution benzénique dépend de la température et de la concentration. Si la température n'est pas trop élevée et la solution diluée, on obtient le composé SeN très explosif. Si la solution est très concentrée, on a un dépôt de sélénium libre dû au dégagement de chaleur.

O. BOUDOUARD.

Acide azothydrique (V) ; L. M. DENNIS et Helen ISHAM (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 19-31 ; 1.1907). — L'acide utilisé a été préparé par la méthode de Wislicenus, modifiée par Dennis et Browne ; il était tout à fait exempt d'acide cyanhydrique.

Les auteurs décrivent la préparation et les propriétés des sels suivants : $\text{CuN}^6, 2\text{NH}^3$; $\text{ZnN}^6, 2\text{NH}^3$; $\text{ZnN}^6, 2\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$; $\text{NiN}^6, 4\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$; $\text{NiN}^6, 6\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$; $\text{CoN}^6, 6\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$; AgN^3 ; $(\text{NH}^2\text{OH})\text{N}^3\text{H}$. Ils discutent les méthodes de dosage de l'acide azothydrique et établissent que le sel d'argent est soluble dans l'acide nitrique, même s'il n'y a que de petites quantités de cet acide; il est au contraire précipité quantitativement en solution neutre ou en présence d'acide acétique libre.

La réduction de l'acide azothydrique pour le transformer en ammoniaque en milieu acide (méthode de Kjeldahl), ne serait susceptible de devenir une méthode de dosage que si on pouvait éviter la perte d'azide azothydrique ($1/3$ de l'azote échappe à la réduction). Les essais semblent confirmer la formule de constitution

généralement admise $\text{HN} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \parallel \\ \text{N} \end{array}$.

O. BOUDOUARD.

Acide azothydrique (VI); L. M. DENNIS et Helen ISHAM (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 216-223; 2.1907). — Par décomposition du sel de potassium par l'acide sulfurique et condensation au moyen de l'air liquide, les auteurs ont obtenu de l'acide azothydrique anhydre fondant à -80° et bouillant environ à 37° ; il est difficile d'obtenir une ébullition bien définie, et l'addition de verre pilé a amené une explosion qui a brisé tout l'appareil.

L'acide azothydrique est un liquide incolore, mobile, plus lourd que l'eau, stable à la température ordinaire. Il n'explose pas spontanément, mais le plus petit choc suffit. L'explosion se produit également si on le chauffe à 60° - 100° ou si on le laisse tomber d'une hauteur d'un mètre sur une surface dure. L'analyse a montré que l'acide obtenu était anhydre (99,68 et 100,2 pour 100).

Les auteurs ont enfin déterminé la densité de vapeur de l'acide azothydrique anhydre; à une température supérieure au point d'ébullition de 25° , la formule moléculaire est N^3H . Ils n'ont pas pu vérifier les prévisions de Mendeleeff: formation de sels doubles comme les ferrocyanures; transformation moléculaire du sel d'ammonium de la forme asymétrique dans la forme symétrique, analogue à celle du cyanate d'ammonium en urée. O. BOUDOUARD.

Densités du lithium, du sodium, du potassium, du rubidium et du césium; Th. W. RICHARDS et F. Newton BRINK (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 117-127; 2.1907). — Comme liquides, on a

employé l'huile de paraffine et le tétrachlorure de carbone. Les déterminations ont été faites à 20° sur des échantillons variés.

	Densités.	Poids atom. (Ag = 107,93).	Vol. atom.
Lithium.....	0,534	7,0	13,1
Sodium.....	0,9712	23,008	23,90
Potassium.....	0,8621	39,114	45,38
Rubidium.....	1,532	85,48	55,8
Cæsium.....	1,87	133,8	71,0

Un alliage à 39,9 de potassium et 60,1 de sodium a une densité de 0,919.

O. BOUDOUARD.

Sur un nouveau sel de néodyme ; N. A. ORLOW (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1119 ; 11.1907). — En chauffant une solution d'acétate d'uranyle avec l'hydrate de néodyme, l'auteur a obtenu un *uranate de néodyme* de formule $(U^3O^{10})^3Nd^2.18H^2O$. La basicité de l'uranyle est plus faible que celle de l'hydrate de néodyme et plus forte que celle de l'hydrate d'alumine.

P. CARRÉ.

Instabilité de certains tungstates dans l'eau ; Roger C. WELLS (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 112-117 ; 2.1907). — La meilleure méthode consiste à déterminer la conductibilité électrique des solutions aqueuses ; mais les résultats obtenus ne permettent pas à l'auteur de conclure si la transformation des sels consiste en une addition d'eau ou un nouvel arrangement moléculaire, en une dissociation électrolytique, ou en une décomposition d'un sel avec formation d'un mélange des deux autres.

O. BOUDOUARD.

Sulfures ferreux et ferrique ; H. N. STOKES (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 304-307 ; 3.1907). — Le sulfure ferreux ne réagit sur l'hydrate de zinc qu'à 160° pour donner de l'hydrate ferreux et du sulfure de zinc. Les sels ferriques, précipités en solution alcaline par un sulfure alcalin, donnent du sulfure ferrique qui réagit à froid sur l'hydrate de zinc pour donner de l'hydrate ferrique et du sulfure de zinc. Les polysulfures alcalins précipitent les sels ferreux à l'état de sulfure ferrique. Le sulfure ferrique s'hydrolyse facilement à 100° pour donner de l'hydrate ferrique et de l'hydrogène sulfuré.

O. BOUDOUARD.

Action de différentes solutions sur la pyrite et la marcasite ; H. N. STOKES (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 307-314 ; 3.1907). — L'auteur ne pouvant terminer complètement son travail donne les conclusions qu'il a déjà obtenues.

La pyrite et la marcassite sont décomposés par l'action des eaux alcalines en mouvement : il reste de l'hématite ou de l'hydrate ferrique, et le soufre s'en va sous forme de sulfures alcalins et de thiosulfate. Les sulfures peuvent réagir ensuite sur les sels métalliques; les thiosulfates peuvent, ou rester intacts, ou, réagissant sur les composés du cuivre et de l'argent, donner les sulfures correspondants et les sulfates alcalins. La conversion de la pyrite en hématite se fait en l'absence d'oxygène libre.

O. BOUDOUARD.

Bismuth pentavalent; E. B. HUTCHINS et Victor LENHER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 31-33; 1.1907). — Aucune combinaison halogénée du bismuth contenant plus de trois atomes d'halogène n'a pu être obtenue.

O. BOUDOUARD.

Contribution à la chimie du thallium; L. F. HAWLEY (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 300-304; 3.1907). — L'auteur critique la méthode de Wilm. et montre que le coefficient d'analyse varie avec la quantité de permanganate de potasse employé; il ne reste sensiblement constant qu'à partir de 35 cc. de permanganate correspondant à 0^{sr},10 de thallium.

L'auteur décrit ensuite la préparation et les propriétés du fulminate de thallium, de l'aluminate de thallium, du chromate double de potassium et de thallium.

O. BOUDOUARD.

Sur les combinaisons du sulfate d'antimoine avec les sulfates alcalino-terreux et le sulfate d'argent; Hugo KÜHL (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 54, p. 256-258; 17.6.1907). — Le sulfate d'antimoine, comme le sulfate d'étain, est susceptible de s'unir aux sulfates alcalino-terreux ainsi qu'au sulfate d'argent. Les sels doubles alcalino-terreux retiennent 6H²O, mais contrairement à ce qu'on observe avec les sulfates stanniques doubles hydratés, l'eau s'élimine ici très facilement à 110-120°. L'eau les décompose.

(SO⁴)⁴Sb²Ca.6H²O. On mélange 2 sol. renfermant l'une 3^{sr} Sb²O³ et 150^{cm3} SO⁴H² conc. (sol. I), l'autre 4^{sr} SO⁴Ca et 80^{cm3} SO⁴H² (sol. II). On concentre : le sel se dépose bien cristallisé; fines aiguilles soyeuses. — (SO⁴)⁴Sb²Sr.6H²O. Analogue au précédent. — (SO⁴)⁴Sb²Ba.6H²O. Fines aiguilles. — (SO⁴)⁴Sb²Ag². Ce sel qui est anhydre est tout à fait semblable aux sulfates doubles antimoniques alcalins signalés par Gutmann (*Archiv. d. Pharm.*, t. 236, p. 477; 1898). On mélange les 2 solutions : sol. I — 2^{sr}, 2

Ag et 150^{cm^3} SO_4H^2 conc., sol. II — $2^{\text{gr}},9$ Sb_2O_3 et 150^{cm^3} SO_4H^2 conc. et l'on concentre. Le sel se dépose en cristaux biréfringents, incolores.

V. THOMAS.

Sur les composés de mercurammonium; Edward C. FRANKLIN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 35-66; 1.1907). — Monographie relative à 108 sels de cette série destinée à étudier les théories actuellement admises quant à leur constitution; mais l'auteur a dû interrompre ses recherches expérimentales à la suite du dernier tremblement de terre.

O. BOUDOUARD.

Préparation électrolytique des amalgames; G. Mc P. SMITH et J. R. WITHEROW (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 321-324; 3.1907). — Les auteurs ont employé la méthode de Shepherd (*Chemistry*, t. 7, p. 29; 1903), mais ont remplacé le chlorure par d'autres sels (sulfate, acétate, nitrate). Les tensions employées n'ont pas dépassé 15 à 20 volts, et l'intensité a varié de 3 à 5 ampères. Ont été ainsi préparés les amalgames de sodium (1.3 0/0), de potassium (1.5 0/0), de baryum (1.75 0/0), de strontium (0.70 0/0). Le calcium et le lithium n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

O. BOUDOUARD.

Sur le chromate d'or; N. A. ORLOW (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1182; 12.1907). — Le chromate d'argent traité par une solution de chlorure d'or fournit un chromate d'or soluble, cristallisé, de formule $\text{Au}_2(\text{CrO}_4)_3\text{CrO}_3$.

P. CARRÉ.

Action du peroxyde d'osmium sur les solutions des iodures métalliques; N. A. ORLOW (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1063; 10.1907). — D'après E. P. Alvarez (*Chem. News*, p. 91; 1905), l'acide osmique met l'iode des iodures métalliques en liberté. L'auteur montre qu'il se forme un iodhydrate d'iodure d'osmium $\text{Osl}^2.2\text{HI}$ (en solution acide), mais qu'il ne se produit pas d'iode. Discutant ensuite les propriétés de l'acide osmique, il trouve que cet acide doit posséder une structure cyclique, analogue à celle du nickel-tétracarbonyle, et que l'osmium doit se ranger dans le groupe VII (Mn-Ru-Os) de la classification de Mendeleeff.

P. CARRÉ.

Sur le platine cristallisé; Fr. LIMMER (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1025; 10.1907). — L'auteur a observé la formation de platine cristallisé dans la calcination du chloroplatinate de potassium en présence de chlorure de cuivre.

P. CARRÉ.

CHIMIE ORGANIQUE

Détermination de points de fusion ; L. F. GUTTMANN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 345-348 ; 3. 1907). — Résultats obtenus :

Alcool méthylique.....	—97°0	Bromure d'éthyle.....	—117°8
— éthylique.....	—117,3	Iodure de méthyle.....	—64,4
Acétate de méthyle.....	—98,7	— d'éthyle.....	—108,5
— d'éthyle.....	—82,8	— N-propyle... ..	—98,8
— de propyle.....	—92,5	— isopropyle... ..	—91,8
Pentane.....	—147,5	— isobutyle.....	—90,7
Hexane.....	—93,5	Formiate d'éthyle.....	—78,9
Octane.....	—98,2	Propionate d'éthyle.....	—72,6
Ether.....	—117,6	Butyrate d'éthyle.....	—93,3
Acétone.....	—94,6	Acétaldéhyde.....	—124,6
Méthyléthylcétone.....	—6,59		

O. BOUDOUARD.

Sur l'activité optique des pétroles ; R. ZALOZIECKI et H. KLARFELD (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1155-1156, 1170-1171 ; 11. 1907). — L'étude d'un assez grand nombre de pétroles de Galicie (Broczkow près Dolina, Klenczany près New-Sandey, Kryg près Krosno, Pagorzyna près Harklowa) a montré que ces pétroles sont inactifs. Le pétrole d'Ungarisch-Brod a donné $\alpha_D = +0^{\circ}55$. L'auteur étudie en outre les différentes fractions de la distillation d'un certain nombre de pétroles de diverses provenances (Bitkow, Boryslaw, Schodnica, etc...). Les portions distillant au-dessous de 150° sont inactives ; les portions distillant au-dessus de 150 sont légèrement dextrogyres. On trouvera dans le mémoire original un tableau des mesures effectuées. Discutant ensuite les différentes hypothèses sur l'origine des pétroles, les auteurs concluent à une décomposition de matières grasses, avec polymérisation des produits formés.

P. CARRÉ.

Sur l'« alcool cétylique » de la graisse de kystes dermoïdes ; Fr. AMESER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 121-128 ; 20.6.1907). — Dans un travail de Ludwig (*ibid.*, t. 23, p. 38) se trouve signalé la présence, dans la graisse des kystes dermoïdes, de substances solubles dans l'éther, non saponifiables, et parmi lesquelles

figurerait l'alcool cétylique. Ce corps est en réalité, d'après l'auteur un alcool primaire saturé, $C^{20}H^{42}O$, l'icosylalcool (Cf. Etard, *C. R.* t. 114, p. 365), fus. à 70° et donnant par oxydation de l'ac. arachique.

E. LAMBLING.

L'acide sulfureux dans les aliments ; W. KERP (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1059-1062 ; 10.1907). — Afin de voir s'il est possible de doser le bisulfite introduit dans les aliments, comme moyen de conservation, l'auteur étudie les stabilités des combinaisons que peut former le bisulfite de soude avec différentes substances aldéhydes et cétoniques. Il trouve que cette stabilité décroît dans l'ordre : aldéhyde formique, aldéhyde acétique, aldéhyde benzoïque, acétone ordinaire, arabinose, glucose. Il examine aussi la toxicité de quelques combinaisons bisulfitiques et trouve qu'elle croît dans l'ordre : aldéhyde formique, aldéhyde acétique, sulfite neutre de sodium, acétone, glucose. On trouvera dans le mémoire original les tableaux numériques de ces déterminations.

P. CARRÉ.

Influence de l'acétate de plomb basique sur la rotation du sucrose en solution aqueuse ; F. BATES et J. C. BLAKE (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 286-293, 3.1907). — Dans les conditions expérimentales précisées par les auteurs, la quantité d'acétate basique de plomb ajoutée ayant varié de $0^{\text{cc}},5$ à 63 cc. , on constate d'abord un abaissement du pouvoir rotatoire ($0^{\circ},1$ Ventzke), puis une augmentation continue allant jusqu'à $0^{\circ},95$; la polarisation n'est pas changée par une addition de 6 cc. d'acétate. L'effet du sel de plomb sur la polarisation du sucre semble due à la formation de saccharates de plomb ayant un pouvoir rotatoire spécifique différent de celui du sucre.

La dépression de la courbe correspondant à de petites quantités de réactif est à considérer dans les sucres bruts ; elle est suffisamment importante pour être comparée avec les erreurs habituelles dues au volume du précipité, au coefficient de température, à la présence de sucre interverti et autres impuretés.

Le sulfate de plomb, ajouté généralement pour faciliter la filtration, n'a aucun effet sur la polarisation.

O. BOUDOUARD.

Sur les nitrochitines ; O. von FUERTH et E. SCHOLL (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 188-198 ; 8.1907). — Par l'action de l'ac. nitrique très concentré ($D=1.525$) sur la chitine on obtient deux éthers nitriques, l'un insol. dans tous les solvants

ordinaires, l'autre sol. dans l'alcool, l'acétone, l'éther acétique, l'acide acétique glacial, mais insol. dans l'éther, l'éther de pétrole, le benzène et le chloroforme. Ces éthers ont beaucoup de ressemblances chimiques avec ceux de la cellulose et sont notamment explosifs. Le traitement du chitosane par l'acide nitreux fournit un corps soluble dans l'eau, les alcalis et les acides, pptable par l'alcool et réduisant la liq. de Fehling.

E. LAMBLING.

Sur la décomposition des acétylacétates avec séparation d'acétone au contact d'extraits d'organes et de matières albuminoïdes ; L. POLLAK (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 232-250 ; 8.1907). — Après avoir établi une méthode colorimétrique permettant de doser à l'aide de chlorure ferrique l'acide acétylacétique à côté de l'acétone, et qu'il a vérifiée à l'aide d'un autre procédé plus précis (dosage de CO^2 dégagé par le dédoublement de l'acide acétylacétique en acétone et CO^2), l'auteur montre que les extraits d'organes (foie, rate, rein) décomposent nettement l'acétylacétate de sodium en solution, mais que ce phénomène n'est pas dû à une action diastasique, puisqu'il persiste après ébullition de l'extrait. Il doit, en effet, être rapporté aux matières protéiques, car la caséine, l'édésine, la peptone de Witte, et même l'alanine, l'ac. aspartique, la tyrosine, les sels ammoniacaux produisent le même effet. C'est donc une action purement chimique. Pour l'explication que propose l'auteur, voy. le mém. original.

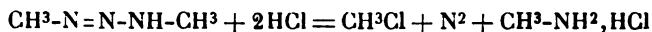
E. LAMBLING.

Sur la préparation des sulfocyanates, cyanures et composés nitrés de la série grasse ; P. WALDEN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3214-3217 ; 20.7.1907). — Les composés ci-dessus présentant un grand intérêt pour les recherches physico-chimiques, l'auteur a cherché des méthodes simples pour leur préparation et il décrit en détail celles des sulfocyanates de méthyle et d'éthyle, de l'acétonitrile, du propionitrile et du nitrométhane ; en renvoyant, pour les détails, le lecteur au mémoire original, nous dirons seulement que la préparation de ces différents corps est basée sur l'action, à basse température, des éthers de l'acide sulfurique (sulfates de méthyle et d'éthyle) sur les solutions aqueuses concentrées des sulfocyanate, cyanure et nitrite de potassium (KSCN , KCN et KNO^2), et que les rendements obtenus par ce procédé sont satisfaisants.

F. REVERDIN.

Sur le diazo-aminométhane (diméthyltriazène); O. DIMROTH (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3905-3912; 8.11.1906). — Le diazo-amino-méthane, $\text{CH}_3\text{N}=\text{N.NH.CH}_3$, s'obtient en dirigeant dans une sol. étherée de MgICH_3 , la méthylazide qui se dégage lorsqu'on fait tomber alternativement de la soude et du sulfate de méthyle dans une sol. diluée d'azoture de Na. La réaction doit être effectuée dans un mélange réfrigérant et la sol. organo-magnésienne doit être débarrassée préalablement par filtration des matières noires non dissoutes; celles-ci provoquent en effet une décomposition assez rapide du diazo-aminométhane.

La condensation étant achevée, on verse lentement la liqueur dans une sol. ammon. concentrée de NH_4Cl maintenue $< 0^\circ$; on épuise par l'éther, et on agite la sol. étherée avec Cu^2Cl^2 ammon., de façon à ppter la comb. $\text{CH}_3\text{N}=\text{N.N(Cu).CH}_3$, en ayant soin d'employer une sol. cuivreuse saturée de Cu^2Cl^2 , parce que NH_3 décompose partiellement la comb. formée. Celle-ci reste en sol. dans l'éther; on l'obtient par évaporation en beaux crist. jaunes f. à $185-186^\circ$. Le diméthyltriazène lui-même est mis en liberté lorsqu'on broie son dérivé cuivreux avec du diazo-aminobenzène (1 mol.) et qu'on distille le tout dans le vide (200^{mm}) vers 100° ; il constitue un liquide incolore, assez visqueux, se solidifie dans un mélange réfrigérant et fond alors à -12° ; il bout à la pression ordinaire vers 92° et détone violemment quand on le surchauffe. Le diazo-aminométhane est sol. en toutes proportions dans les liquides organiques et dans l'eau; il est faiblement basique et se décompose violemment en présence des acides en donnant de la méthylamine :



Ses sol. aqueuses sont également décomposées par le platine pulvérulent. Le *dérivé argentique* crist. dans CHCl_3 en aig. blanches décomposables vers 150° . Le diméthyltriazène s'unit à l'isocyanate de phényle pour donner naissance à l'urée



f. à 62° (aig. ou tables).

P. FREUNDLER.

Sur de nouvelles combinaisons d'acides aminés avec l'ammoniaque; P. BERGELL (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 207-212; 6.4.1907). — L'auteur s'est proposé de préparer un corps dans lequel deux restes de glycolle seraient réunis par de l'ammo-

niaque : $\text{NH}^2\text{-CH}^2\text{-CO-NH-CO-CH}^2\text{-NH}^2$. La chloracétamide, que l'on obtient aisément en partant de l'éther chloracétique donne par chauffage avec P^2O^5 le nitrile correspondant, qui réagissant sur l'acide monochloracétique sec à 124° en tube scellé donne la *dichloradicétimide*, cristallisant de l'acétone en aiguilles d'un millimètre qui fondent à 195° . Celle-ci bouillie au réfrigérant ascendant avec NH^3 à 25 p. 100 pendant 3 h., fournit le chlorhydrate du corps cherché, c'est-à-dire le *chlorhydrate de la diglycocollylimide*, $\text{HCl-NH}^2\text{-CH}^2\text{-CO-NH-CO-CH}^2\text{-NH}^2$, en cristaux fusibles à $234\text{--}238^\circ$. Rendement médiocre. Enfin, par l'action de l'oxyde d'argent fraîchement ppté, on obtient la base libre en cristaux rayonnés fusibles à 138° .

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de la thiourée; Hermann GROSSMANN (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1195-1196; 12.1907). — L'auteur montre que le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique ne change pas sensiblement par l'addition de 4 molécules de thiourée à sa solution. Il faut en conclure que les sels de la thiourée sont en réalité des produits d'addition, autrement dit, l'ion $\text{CS.NH}^2\text{.NH}^2$, ne paraît pas exister.

Pour le dosage du soufre dans la thiourée, il n'est pas nécessaire de faire l'attaque par l'acide nitrique en tube scellé; on obtient de très bons résultats en opérant à l'air libre.

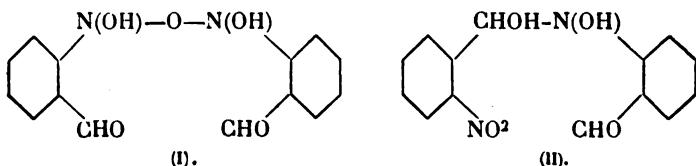
P. CARRÉ.

Sur la réduction du nitrobenzène par les alcools gras à la lumière; G. CIAMICIAN et P. SILBER (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4343-4344; 10.12.1906). — La lumière paraît être sans action sur un mélange d'aniline et de paraldehyde; il en résulte que les bases quinoléiques que l'on rencontre parmi les produits de transformation des sol. alcool. de nitrobenzène exposées à la lumière ne proviennent pas de la condensation des aldéhydes avec l'aniline.

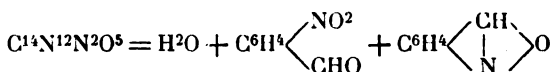
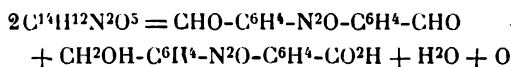
P. FREUNDLER.

Sur un nouveau produit de réduction de l'aldéhyde o-nitrobenzoïque; E. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4252-4276; 14.11.1906). — La réduction progressive de l'ald. o.-nitrobenzoïque conduit successivement à l'ald. o.-hydroxylaminobenzoïque ou plutôt à son anhydride, l'antranile, puis à l'ald. o.-aminobenzoïque et à l'alcool o.-aminobenzylïque. Toutefois, on peut, en opérant dans certaines conditions, isoler un produit intermédiaire qui répond à la formule

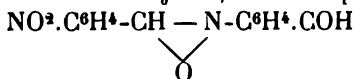
$C^{14}H^{12}N^2O^5$ et auquel l'auteur assigne sous toutes réserves la constitution I :



Ce schéma rend compte, dans une certaine mesure, de la facile transformation du corps $C^{14}H^{12}N^2O^5$ en ald. o.-azoxybenzoïque et en ac.-alcool o.-azoxybenzoïque, et de son dédoublement spontané en anthranile et en ald. o.-nitrobenzoïque :



D'autre part, la formule II, théoriquement possible, semble devoir être rejetée, car elle représente l'hydrate d'un éther d'oxime



; or le corps $C^{14}H^{12}N^2O^5$ ne peut

pas être déshydraté, et de plus, l'ald. o.-nitrobenzoïque et la phénylhydroxylamine s'unissent facilement pour donner naissance à

l'éther normal $NO^2.C^6H^4.CH \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-C^6H^5 \\ | \\ \text{O} \end{array}$ (aig. jaunes f. à 93°5) qui

ne forme pas d'hydrate.

La méthode employée pour préparer le composé $C^{14}H^{12}N^2O^5$ consiste à réduire l'ald. o.-nitrobenzoïque par la poudre de Zn en présence de NH^4Cl et d'éther ; la température doit être maintenue au-dessous de 5°, et la sol. étherée doit être évaporée presque à froid. L'aldéhyde $C^{14}H^{12}N^2O^5$ crist. en aig. blanches f. à 98°5-99°, peu sol. dans l'eau et la ligroïne, sol. dans les autres liquides organiques. Elle réduit les sels de Cu ; elle se décompose spontanément en anthranile et ald. o.-nitrobenzoïque et fournit par réduction (Al amalgamé) de l'anthranile et de l'alc. o.-aminobenzylque. La phénylhydrazine la dédouble également en se combinant aux deux produits résultants. L'action de NaOH fournit de l'ald. o.-nitrobenzoïque, de l'alc. o.-nitrobenzylque, de l'ald. o.-azoxybenzoïque, de l'ac. o.-nitrobenzoïque et l'ac.-alcool mentionné plus haut.

L'*ald. o.-azoxybenzoïque* obtenue également par saponification de son acétal, crist. dans l'alcool en aig. jaune d'or f. à 118°5-119° ; la *dihydrazone* fond à 185°5-186° (aig. sol. dans l'alcool) et la *dioxime* à 211° (aig. jaunes). Cette aldéhyde se transforme peu à peu à la lumière en lactone oxy-indazyibenzoïque f. à 295° (Carré, *Bull.* (3), t. 35, p. 1276) ; l'ac. chromique l'oxyde en sol. acétique en donnant de l'ac. o.-azobenzoïque f. à 245°.

L'*ac.-alcool* $\text{CO}^2\text{H}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{N}^2\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2\text{OH}$ crist. en petits prismes durs f. à 160-161°, peu sol. dans l'eau ; le *sel d'Ag* crist. en aig., ceux de *Cu* et de *Pb* sont micro-cristallins. L'oxydation de cet acide par $\text{K}^2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et EO^4H^2 dilué, fournit l'*ald.-acide* correspondant, $\text{CO}^2\text{H}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{N}^2\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CHO}$, en aig. jaune d'or, f. à 179-180° (déc.), sol. dans l'alcool (*hydrazone* en paillettes orangées f. à 156°). Une oxydation plus énergique des deux composés précédents conduit à l'ac. azoxybenzoïque f. à 251°.

P. FREUNDLER.

Influence de certains groupements substitués sur l'oxydation des amines aromatiques tertiaires en oxydes d'amines ; E. BAMBERGER et L. RUDOLF (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4285-4293 ; 14. 11.1906). — La diméthylaniline étant traitée par l'ac. de Caro, se transforme en oxyde $\text{C}^6\text{H}_5.\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$; les auteurs ont appliqué la même réaction à d'autres amines tertiaires, et ils ont constaté que la formation de l'oxyde correspondant était de plus en plus faible à mesure que l'on introduisait dans le noyau benzénique des groupements hydrocarbonés ; ainsi, 10 gr. de chacune des bases suivantes ont fourni respectivement les quantités d'oxydes que voici :

Diméthylaniline.....	118 ^r ,1
Diméthyl-p.-toluidine.....	10,9
Diméthyl-o.-toluidine.....	7,16
Diméthyl-m.-xyldine-1.2.6.....	0
Diméthylmésidine.....	0

Ainsi, la présence en position ortho de deux groupes CH_3 arrête totalement la réaction. D'autre part, les auteurs ont trouvé que les dérivés n.-diéthylés se prêtaient moins bien à l'oxydation que les dérivés n.-diméthylés.

L'*acétylméthylmésidine* crist. en prismes f. à 51-51°5 ; éb. 150-151° sous 13 mm.

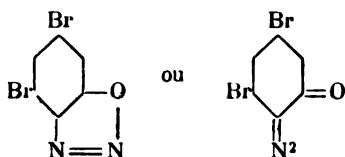
P. FREUNDLER.

Dédoublément de l'hydrate d'éthylméthylbenzylphényl-ammonium ; E. WEDEKIND et E. FRÖHLICH (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4437-4442 ; 30.11.1906). — Les auteurs ont repris le dédoublement de l'hydrate de méthyléthylphénylbenzylammonium par l'ac. d.-camphre-sulfonique. Le sel correspondant a été recristallisé un grand nombre de fois dans un mélange de chloroforme et d'éther à 0°. Finalement, les auteurs ont obtenu un sel de pouvoir $[M]_D = 116^\circ 1$, d'où résulte pour l'ion $N(CH^3)(C^2H^5)(C^6H^5)(C^7H^7)$, $(M)_D = + 64^\circ 4$, chiffre beaucoup plus élevé que celui obtenu autrefois par M. Jones ($8^\circ 3$). Encore, ce chiffre ne serait-il pas définitif.

Le *bromure de méthyléthylphénylbenzylammonium* (bromure de benzyle et méthyléthylaniline) crist. en prismes f. à $158-159^\circ$, sol. dans l'alcool ; le *bromocamphresulfonate-d* fond à $137-138^\circ$.

P. FREUNDLER.

Action des alcalis sur le tribromodiazobenzène ; E. BAMBERGER et E. KRAUS (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4248-4252 ; 14.11.1906). — L'action de NaOH diluée froide sur le nitrate de tribromo-2.4.6-diazobenzène donne naissance à un ppté jaunâtre incristallisable, qui est constitué en majeure partie par l'anhydride du dibromo-diazophénol (dibromo-o.-quinonediazide).



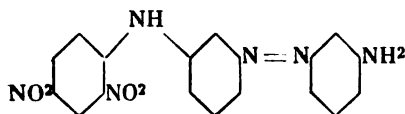
La nature de cette substance a été établie grâce aux propriétés suivantes : elle fournit par réduction ($SnCl^2$ et HCl) du *dibromo-3.5-amino-2-phénol* (aig. f. à 145° , peu sol. dans l'eau et la ligroïne froides ; *chlorhydrate* en aig. f. $> 190^\circ$, dissociables par l'eau) ; traitée par HBr conc. et par Cu réduit, elle se transforme en *tribromo-2.3.5-phenol* (aig. f. à $91^\circ 5-92^\circ 5$), $C^6H^3.OH.Br^3$ (1.2.3.5).

D'autre part, la diazide a été obtenue à l'état cristallisé (prismes jaune d'or f. à 130° avec déc.) par diazotation du dibromaminophénol précédent.

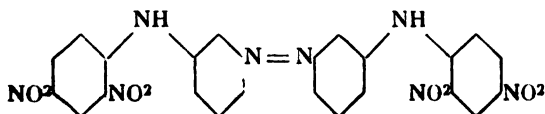
P. FREUNDLER.

Sur quelques dérivés de la m-amino-benzène-m-azodiphényl-amine ; K. BRAND (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3335-3340 ; 20.7.1907). — Parmi les dérivés aminoazoïques, on n'a jusqu'ici condensé avec le dinitrochloro-2.4-benzène que le p.-aminoazobenzène (*Bull.* (3), t. 34.

p. 402); l'auteur a constaté qu'il réagissait aussi très facilement sur le m.-diaminoazobenzène en faisant bouillir la solution alcoolique des 2 constituants en présence d'acétate de soude. Il se forme dans cette réaction de la *dinitro-2.4-phényl-m.-azoaniline* qui cristallise en jolies aiguilles rouges, F. 187-188° et qui se dissout dans la lessive alcoolique de potasse ou de soude en rouge foncé intense; mais il se forme en outre la *tétranitro-2.4.2'.4'-diphényl-m.-azoaniline sym.* qui est en jolies aiguilles, jaunes et brillantes, F. vers 285°. Ce dernier composé est presque insoluble dans les dissolvants usuels.



Dinitro-2.4-phényl-m.-azoaniline.

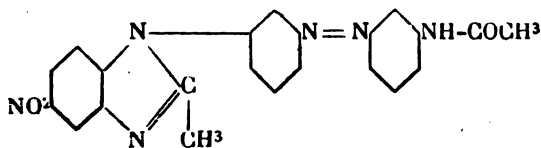


Tétranitrodiphényl-m.-azoaniline sym.

Le dérivé *acétylé* de la dinitro-2.4-phénylazoaniline est en cristaux jaune orange, F. 233°.

En réduisant partiellement la base ci-dessus, on obtient la *nitro-4-amino-2-phényl-m.-azoaniline* qui, après avoir été cristallisée deux fois dans l'alcool moyennement étendu est en aiguilles rouge clair, F. 176-177°. Elle forme, avec les acides minéraux, des sels jaunes qui, à la longue ou plus rapidement en faisant bouillir leurs solutions, se colorent en violet-rouge par suite de la décomposition de la nitro-aminophénylazo-aniline.

Lorsqu'on fait bouillir cette base pendant plusieurs heures en solution dans 10 à 15 fois un mélange de 70 0/0 d'acide acétique cristallisable et 30 0/0 d'anhydride acétique, il se forme un dérivé benzimidazolique, en jolis cristaux brillants, rouge-jaune, F. vers 148° en perdant de l'eau de cristallisation. Ce produit est constitué par le *m.-acétanilido-m.-azophényl-μ-méthyl-p.-nitrobenzimidazol*



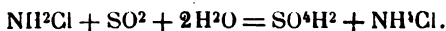
Chauffé 6 heures au B.-M. avec de l'acide sulfurique concentré,

il donne l'amine libre qui fond à 175-176° et se distingue en outre du dérivé acétylé par sa solubilité dans les acides minéraux ; cette solution n'est pas décomposée à l'ébullition comme celle du chlorhydrate de p.-nitro-o.-aminophényl-m.-azoaniline. Les sels diazoïques de la base ci-dessus se copulent en présence d'un alcali avec la solution du sel R.

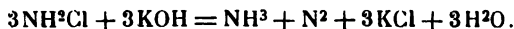
F. REVERDIN.

Sur la réaction du chlorure ferrique sur les phénols, et du chlorure de chaux sur l'aniline ; F. RASCHIG (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 2063-2071 ; 12.1907). — Les travaux de l'auteur, ainsi que ceux de Hantzsch et Desch ont montré que la réaction du chlorure ferrique sur les phénols est due à la formation de dérivés ferriques des phénols. Dans certains cas on peut en effet isoler ces derniers. C'est ainsi que l'auteur mit en évidence la formation du dér. ferrique de l'ac. p.-crésol-disulfonique $[C^6H_2-CH_3(SO^3H)_2O]^3Fe$, et de celui de l'acide salicylique.

La réaction de l'hypochlorite de soude sur l'ammoniaque fournit dans des conditions convenables de la monochloramine et de l'hydrazine (*Bull.* t. 2, p. 1471). En outre des réactions déjà indiquées de la monochloramine l'auteur donne les suivantes :

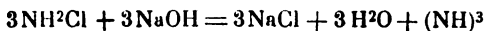


L'action des alcalis fournit en majeure partie



Dans la liqueur on trouve, en outre, toujours une trace d'une substance azotée qui provient sans doute de l'oxydation de la

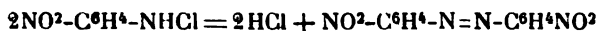
triamide $NH \begin{smallmatrix} \nearrow NH \\ \searrow NH \end{smallmatrix}$, laquelle se formerait suivant l'équation :



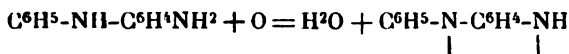
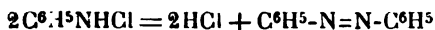
La monochloramine peut aussi servir pour l'introduction du groupement NH_2 dans les composés organiques. Elle réagit sur l'aniline pour donner de la phénylhydrazine avec un mauvais rendement. Avec le phénol elle donne du p. amidophénol, qui sous l'influence oxydante de NH_2Cl fournit de la dioxidyphénylamine, puis de l'oxyphénylquinone-imide, $HO.C^6H_4.N-C^6H_4.O$.

La formation des chloramines permet d'expliquer un grand nombre de réactions des hypochlorites sur les amines. La formation de p. dinitroazobenzène par oxydation de la p. nitraniline, au

moyen de l'hypochlorite de soude, se fait avec production intermédiaire de p. nitrophénylmonochloramine, qui perd HCl suivant :



L'auteur montre que dans la réaction des hypochlorites sur l'aniline, il se forme de l'indophénol bleu, de l'azobenzène et de la phénylquinonediimide jaunes, dont le mélange donne la teinte violette bien connue. La production de ces 3 substances se fait par l'intermédiaire de la phénylmonochloramine $\text{C}^6\text{H}^5\text{NHCl}$, qui donne :



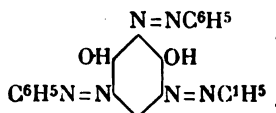
La formation d'indophénol peut s'expliquer en admettant que sous l'action des alcalis la phénylmonochloramine est transformée en phénylhydroxylamine, qui se transpose en p. amidophénol, lequel avec un excès d'aniline et en présence d'un oxydant fournit l'indophénol $\text{NH-C}^6\text{H}^4\text{-N-C}^6\text{H}^4\text{-OH}$.

P. CARRÉ.

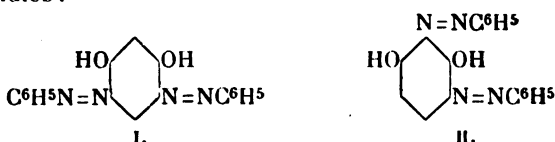
Sur le résorcinetrisazobenzène-2.4.6; W. R. ORNDORFF et B. J. RAY (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3211-3214; 20.7.1907). — Une communication récente de Grandmougin et Freimann (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2862) sur le phénol-2.4.6-trisazobenzène engage les auteurs à signaler qu'ils ont préparé le *résorcine-trisazobenzène-2.4.6* en faisant réagir la solution correspondant à 3 mol. de chlorure de diazobenzène sur la résorcine en présence de lessive de soude et à froid. Le résorcine-trisazobenzène, après avoir été purifié par cristallisation, est en aiguilles microscopiques brunes, F. 254°. Il correspond à la formule $(\text{C}^6\text{H}^5\text{.N=N})^3\text{C}^3\text{H}(\text{OH})^2$. Son dérivé diacétylé est en aiguilles jaune-orange, F. 201°, ou en cristaux prismatiques rouges, F. 203°.

Dans le but de déterminer la position des groupes azoïques, les auteurs ont préparé les dérivés trisazoïques en partant des deux résorcine-dis-azobenzènes isomères, c'est-à-dire en faisant réagir à froid la solution correspondant à 1 mol. de chlorure de diazobenzène sur les résorcine-dis-azobenzènes en présence de lessive de soude. Les deux isomères ayant fourni le même résorcino-trisazo-

benzène, il en résulte que celui-ci correspond bien à la formule indiquée :



car on sait d'autre part que le résorcine-dis-azobenzène symétrique (I) et le résorcine dis-azobenzène dissymétrique (II) correspondent aux formules :



F. REVERDIN.

Hydrazones des oxycétones aromatiques; A. Henry TORREY et H. B. KIPPER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 77-81; 1.1907). — Les hydrazones principalement étudiées sont celles des dioxycéto- et benzophénones. Les auteurs décrivent la préparation et les propriétés des composés suivants ;

$\text{C}^6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{C}.\text{CH}_3.\text{N}^2\text{HC}^6\text{H}^5$, insol. dans les alcalis, F. 108°;

$\text{C}^6\text{H}_3(\text{OCCC}^6\text{H}_5)_2\text{C}.\text{CH}_3.\text{N}^2\text{HC}^6\text{H}^5$, F. 183°;

$\text{C}^6\text{H}_3\text{COCH}_3(\text{OCCC}^6\text{H}_5)_2$;

$\text{C}^6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{C}.\text{CH}_3.\text{N}^2\text{HC}^6\text{H}^5)_2$, insol. dans les alcalis, F. 291°;

$\text{C}^6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{C}.\text{C}^6\text{H}_5.\text{N}^2\text{HC}^6\text{H}^5)_2$ (1.4), insol. dans les alcalis, F. 172°;

$\text{C}^6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{C}.\text{C}^6\text{H}_5.\text{N}^2\text{HC}^6\text{H}^5)_2$ (1.3), insol. dans les alcalis, F. 292°.

O. BOUDOUARD.

Dédoublément de l'acide α -bromo-isocaproïque et de l'acide α -bromohydrocinnamique dans leurs constituants actifs; E. FISCHER et H. CARL (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3996-4003; 13.11.1907). — L'ac. α -bromo-isocaproïque a pu être dédoublé par l'intermédiaire du sel de brucine; après de nombreuses cristallisations dans l'eau, on a isolé le sel de l'ac. *l* (éb. 94° sous 0,2-0,4 mm; $(\alpha)_D = -49^\circ 20'$ à 20°) qui crist. en fines aiguilles peu solubles; le sel de l'ac. *d* est en prismes plus solubles. Les deux ac. bromés ont été transformés respectivement en les leucines *d* et *l*.

L'ac. α -bromohydrocinnamique a été préparé en chauffant à 105° sous 10-15 mm. de l'ac. bromobenzylmalonique et en distillant ensuite le résidu dans le vide (138-141° sous 0,2 mm.); il crist. en aig. hygroscopiques f. à 48-49°, sol. dans la plupart des liquides

organiques. On l'a dédoublé également bien par la brucine et la quinine. Le sel de brucine de l'ac. *l* crist. en aig. et fournit un acide de pouvoir rotatoire (α)_D = $-8^{\circ},08$, que l'ammoniaque transforme en phénylalanine-d.

P. FREUNDLER.

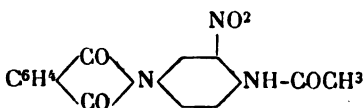
Sur le salicylate de cholestérine ; L. GOLODETZ (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1215 ; 12.1907). — L'éther salicylique de la cholestérine a été obtenu en chauffant 4 heures à $160-170^{\circ}$, 2 p. d'acide salicylique avec 1 p. de cholestérine ; on le purifie par lavage à l'alcool dans lequel il est presque insoluble, et par cristallisation dans un mélange d'éther et d'alcool. Il fond à 173° et répond à la formule $C^{27}H^{44}(OH)CO^2C^{20}H^{43}$.

P. CARRÉ.

Recherches sur les produits monosubstitués des p.-phénylènediamines diacylées avec divers résidus acides ; A. CHAZEL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3177-3185 ; 20.7.1907). — Koller (*Bull.* (3), t. 30, p. 788) a examiné, dans son travail sur les produits de substitution des diamines de la série benzénique diacylées avec divers résidus acides, l'influence de deux résidus acides de la série grasse substitués au groupe « amino » sur un radical électro-négatif. L'auteur a trouvé intéressant d'étudier le cas où l'un des substituants appartient à la série grasse et l'autre à la série aromatique. Il s'est attaché spécialement à étudier la nitration de la p.-acétylamino-phénylphthalimide et de l'acide p.-acétylamino-phénylphthalamique au moyen de l'acide sulfurique et nitrique d'une part et au moyen de l'acide nitrique fumant d'autre part.

La p.-acétylamino-phénylphthalimide $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{NH.CO.CH}^3 \\ \text{N(CO).C}^6\text{H}^4 \end{smallmatrix}$ a été préparée en faisant réagir l'anhydride phthalique sur la p.-amino-acétanilide. Il se forme en même temps dans cette réaction l'acide phthalamique correspondant que l'on élimine soit au moyen de l'alcool dans lequel il est insoluble, soit au moyen de la solution de carbonate de soude dans laquelle il est au contraire soluble.

La phthalimide cristallise en aiguilles blanches et soyeuses qui fondent au-dessus de 270° . Lorsqu'on la nitre à $-5-10^{\circ}$ en solution dans l'acide sulfurique concentré au moyen d'une solution de nitrate de potasse dans le même acide, il se forme un dérivé nitré correspondant à l'o.-nitro-p.-acétylamino-phénylphthalimide



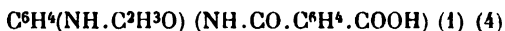
Cette substance cristallise en aiguilles jaune clair, F. vers 246°.

Si, en revanche, on introduit la phthalimide dans de l'acide nitrique fumant de $D = 1.5$ en maintenant la température de -5 à -10° , il se forme le *dérivé m.-nitré* qui est en aiguilles jaunes, brillantes et soyeuses, F. 248.5-249°.

En saponifiant partiellement l'*o.-nitro-p.-acétylamino-phényl-phthalimide* ci-dessus, en l'abandonnant pendant plusieurs jours avec NH_3 en excès, dans un ballon bouché, on obtient la *m.-nitro-p.-aminoacétanilide* $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NHC}_2\text{H}_3\text{O})$ (1) NO_2 (3) NH_2 (4), F. 188°5, déjà décrite par Bülow et Mann.

La *m.-nitro-p.-acétylamino-phénylphthalimide* donne, par l'action de l'ammoniaque, l'*o.-nitro-p.-aminoacétanilide* qui cristallise en aiguilles rouge-foncé F. 162°5; cette combinaison, chauffée quelques heures à l'ébullition avec KOH , donne, par nouvelle saponification, la *nitro-p.-phénylène-diamine* $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)$ (1) $\text{NO}_2(\text{NH}_2)$ (4), F. 137°.

L'acide *p.-acétylamino-phényl-phthalamique*



est une substance cristalline blanche, qui fond au-dessus de 270°. Son *sel de baryum* est en aiguilles rougeâtres.

L'acide ci-dessus, traité en solution sulfurique par la solution de nitrate de potasse dans l'acide sulfurique, fournit de l'acide *o.-nitro-p.-acétylamino-phénylphthalamique* sous la forme d'aiguilles jaune orange, F. 177°; ce composé donne aussi, par saponification partielle la *m.-nitro-p.-aminoacétanilide*.

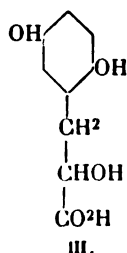
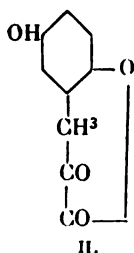
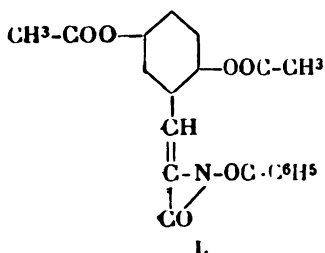
L'action de l'acide nitrique fumant fournit, en revanche, avec l'acide *p.-acétylamino-phénylphthalamique*, un *dérivé dinitré* cristallisant en aiguilles jaunes, qui commencent à se décomposer vers 180°. La constitution de ce dérivé n'a pas encore été établie, car la saponification partielle n'a pas réussi jusqu'à présent, mais l'auteur se réserve de mieux caractériser ce composé.

F. REVERDIN.

Synthèse d'acides alcaptoniques ; O. NEUBAUER et E. FLATOW (*Zett. phys. Ch.*, t. 52, p. 375-398; 16.7.1907). — On admet en général que l'ac. uroleucique des urines alcaptoniques est l'ac. dioxy-2.5-phényl- α -lactique ou hydroquinone- α -lactique, mais cette conclusion se heurte à des difficultés, et notamment à celle-ci que cet acide posséderait alors un carbone asymétrique, c'est-à-dire qu'il serait actif, tandis que l'acide uroleucique est inactif. Or les substances avec un C asymétrique apparaissent toujours dans

l'organisme sous la forme active. Les auteurs ont donc préparé synthétiquement, l'acide hydroquinone- α -lactique et ont établi sa non-identité avec l'ac. uroleucique. Ils ont préparé en outre par synthèse un certain nombre d'autres ac. alcaptoniques, appartenant tous au groupe des ac. dioxy 2.5-phényliques, sans réussir à trouver parmi eux l'ac. uroleucique.

1° *Acide hydroquinone- α -lactique*. La synthèse de cet acide a été obtenue en suivant le chemin qui a conduit à l'ac. phényl- α -lactique (Cf. Plöchl, *D. ch. G.*, 1883 et Erlenmeyer jun., *Ann. Chem.*, t. 271), sauf que l'on a substitué comme point de départ à l'aldéhyde benzoïque, l'aldéhyde dioxy-2.5-benzoïque ou *ald. gentisique*. Le procédé classique de Tiemann et Müller (*D. ch. G.*, t. 14, p. 1987) n'ayant donné, même amélioré, que des rendements insuffisants, les auteurs ont préparé l'aldéhyde gentisique en oxydant par le persulfate de potasse en milieu alcalin l'aldéhyde salicylique. Chose surprenante, cet oxydant si énergique respecte entièrement la fonction aldéhydique et n'oxyde que le noyau. Rendement 27 0/0. Par condensation de cette aldéhyde avec l'ac. hippurique en présence de l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, on a obtenu ensuite l'anhydride diacétyl-dioxybenzylimino-cinnamique (I), poudre cristalline jaune, fondant à 190° et que la soude dédouble avec production de l'anhydride de l'ac. hydroquinone-pyruvique (II), paillettes réunies en faisceaux, perdant H²O à 100° et fondant alors au-dessus de 220°. La soude aqueuse transforme rapidement cet anhydride en son acide (à l'abri de l'air). Enfin par l'amalgame de sodium et avec des précautions spéciales cet acide a fourni par réduction l'ac. hydroquinone- α -lactique cherché (III).



2° *Ac. hydroquinone-acrylique* (OH)²(2.5)-C⁶H³-CH=CH-CO²H. A été préparé à partir de l'ac. coumarique, comme l'aldéhyde gentisique à partir de l'ald. salicylique. Rendement 25 0/0. Cristallise de l'eau bouillante. F. 207°. — *Ac. hydroquinone-propionique* (OH)²(2.5).C⁶H³-CH²-CH²-COOH. Son anhydride a été

obtenu par l'action du persulfate sur l'ac. o.-hydrocoumarique. — Cristallise de l'eau bouillante. F. 163. L'acide n'a pu être obtenu. — *Ac. hydroquinone-glyoxylique* $(\text{OH})_2(2.5). \text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CO}^2\text{H}$. Par oxydation, au moyen du persulfate, de l'ac. o-oxyphényl-glyoxylique, obtenu lui-même en diazotant l'acide isatique. Belles aiguilles jaunes, hygroscopiques, donnant à 40° ou au soleil une modification rouge, que l'eau fait revenir au jaune. F. 141°. — *Ac. hydroquinone-glycolique* $(\text{OH})_2(2.5). \text{C}_6\text{H}_3\text{-CHOH-CO}^2\text{H}$. Par réduction du précéd. au moyen de l'amalgame de sodium. F. 143°. — *Ac. hydroquinonique ou homogentisique* $(\text{OH})_2(2.5). (\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}^2\text{-CO}^2\text{H})$. Par réduction au moyen de I^{H} de l'un ou l'autre des deux précédents. L'auteur a résumé dans un grand tableau les principales réactions de ces deux acides.

E. LAMBLING.

●
Contribution à l'étude du groupement fixateur de l'iode dans les protéiques iodés naturels. La constitution de l'acide iodogorgonique ; M. HENZE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 64-70 ; 16.3.1907). — L'acide iodogorgonique crist. que Drechsel a obtenu par l'action de la baryte sur la gorgonine des polypiers (voy. le précédent extrait) et que ce savant avait considéré comme un ac. iodaminobutyrique doit être en réalité rapproché de la tyrosine (Drechsel, *Zeit. f. Biol.*, t. 33, p. 90. — Henze, *Zeit. phys. Ch.*, t. 38, p. 60). Pendant que l'auteur préparait une diiodotyrosine et la comparait à l'acide de Drechsel, Wheeler et Janeson (*Am. Journ. of Chem.*, t. 33, p. 365) ont annoncé la synthèse de cet acide qui serait d'après eux une l-diiodotyrosine. Mais ce produit diffère de l'ac. iodogorgonique par sa forme cristalline et sa solubilité, et ce n'est qu'en partant de la tyrosine racémique que l'on obtient un ac. gorgonique identique avec celui de Drechsel. La raison de ce fait est que la baryte qui entre dans la préparation de ce corps racémise l'ac. iodogorgonique. Cet acide est donc une *diiodotyrosine inactive*. Bien purifié ce corps est en prismes microscopiques aplatis, fus. un peu au-dessous de 200° et ne donnant pas la réaction de Millon, ce qui indiquerait que les deux at. de I sont en position ortho par rapport à l'oxyhydrile phénolique.

E. LAMBLING.

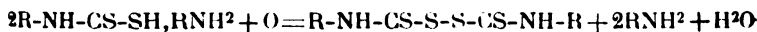
Synthèse de l'acide salicylurique ; S. BONDI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 170-176 ; 20.6.1907). — Au cours de recherches sur la répartition de l'ac. salicylique dans l'organisme sain ou infecté, l'auteur a constaté que cet acide ne peut être extrait des organes qu'après l'action d'acides minéraux, qui détachent donc l'ac. salicy-

lique de quelque combinaison contractée par lui dans l'organisme (Bondi et Jacoby, *Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 7, p. 514). Or, une telle combinaison est connue : c'est l'ac. salicylurique, résultant de la copulation de l'acide salicylique avec le glyocolle, et que l'on trouve dans l'urine après ingestion d'ac. salicylique. Cette synthèse n'a pas encore été faite *in vitro*. L'auteur l'a réalisée par les étapes que voici :

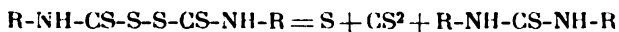
Salicylhydrazide $C^6H^4OH.CONH.NH^2$, a été préparée d'après Struve et Radenhausen (dont les auteurs complètent les indications) en traitant l'éther salicylique par l'hydrate d'hydrazine F. 147°. — *Salicylazide* $C^6H^4OH.CON^3$. Par l'action du nitrite de soude sur la solution de l'hydrazide dans l'ac. nitrique étendu. — *Ac. salicylurique*, par l'action de l'azide sur une solution alcaline refroidie de glyocolle. Cristallise d'un mélange d'alcool et de benzène en longues aiguilles soyeuses que le frottement rend fortement électriques. Commence à fondre à 165°, est en fusion à 170° avec un liq. clair à 171-172°. Le sel d'argent cristallise de l'eau en courtes aiguilles anhydres.

E. LAMBLING.

Préparation des thio-urées aromatiques par la méthode à l'eau oxygénée ; J. von BRAUN et E. BESCHKE (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4369-4378 ; 8.12.1906). — Les auteurs ont publié autrefois (*Bull. Soc.*, t. 24, p. 959) une méthode de préparation des thio-urées aromatiques qui consiste à faire agir H^2O^2 sur une émulsion aqueuse de CS^2 et d'amine. Ils admettent que le dithiocarbamate formé d'abord s'oxyde aux dépens de H^2O^2 , en donnant naissance au disulfure de thiurame :



Ce disulfure se transposerait ensuite suivant l'équation :



Cette dernière réaction n'a pu être vérifiée isolément à cause de l'instabilité des thiurames aromatiques, mais les auteurs ont démontré que les dérivés gras correspondants se comportent bien de cette façon.

La méthode en question a été appliquée à toute une série d'amines ; elle a fourni en général de bons résultats, mais cependant les auteurs ont relevé quelques anomalies dont ils n'ont pu établir la cause. En particulier, la position et la nature des groupements substitués dans le noyau aromatique ont une influence des plus irrégulières sur le rendement et la vitesse de réaction.

Voici la liste des bases mises en réaction :

	Point de fusion de l'urée.
m.-Toluidine.....	111°
p.-Toluidine.....	176°
Cumidine.....	aig. f. à 147°
m.-Xylidine-1.3.4.....	152°
Cyanure de p.-aminobenzyle.....	aig. f. à 191°
o.-Chloraniline.....	133°
m.-Chloraniline.....	123°
p.-Chloraniline.....	168°
m.-Bromaniline.....	aig. f. à 128°
p.-Bromaniline.....	180°
p.-Iodaniline.....	181°
p.-Anisidine.....	188°
o.-Anisidine.....	—
p.-Phénétidine.....	—
Anthranilate de méthyle.....	—
p.-Aminobenzoate de méthyle.....	—

La p.-aminobenzophénone, les o. et p.-aminobenzamides ne fournissent pas de thio-urées dans les mêmes conditions.

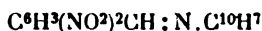
P. FREUNDLER.

Un benzoylpeptide de l'asparagine; T. SASAKI (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 120-122; 6.1907). — Traitée par l'anhydride benzoïque, l'asparagine donne un produit soluble dans l'eau, pptable par le sulfate d'amm. et donnant la réaction du biuret. Ce corps n'a pas pu être amené à cristallisation. Il contient trois groupes asparagyles pour un benzoyle.

E. LAMBLING.

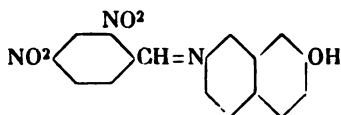
Sur quelques nouveaux dérivés de l'aldéhyde dinitro-2.4-benzoïque; F. SACHS et W. BRUNETTI (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3230-3235; 20.7.1907). — Les dérivés benzylidéniques des amines aromatiques, obtenus en partant de l'aldéhyde o.-p.-dinitrobenzoïque, se distinguent par la facilité avec laquelle ils cristallisent et par leur difficile solubilité; ceci a engagé les auteurs à utiliser cette aldéhyde pour préparer de nouveaux dérivés caractéristiques des aminonaphtols. Les *dinitrobenzylidène-aminonaphtols* s'obtiennent facilement en mélangeant les solutions acétiques des constituants.

Les produits de condensation de l'aldéhyde dinitrobenzoïque avec les naphtylaminines, dont l'un a déjà été décrit (*Bull.* (3), t. 30, p. 512) par Friedländer et Cohn, ont été aussi préparés par les auteurs.

La dinitro-2.4-benzylidène- α -naphthylamine

cristallise en prismes monocliniques, fins, de couleur orange, F. 201-203°; elle commence à rougir à 180°.

Le dérivé correspondant de la β -naphthylamine est en petites aiguilles rouges, microscopiques, F. 191-199°.

Le dinitro-2.4-benzylidène-amino-7- β -naphthol

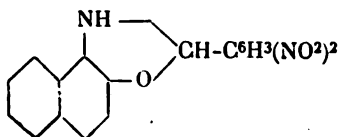
fond à 189° après trois cristallisations dans l'acétone; il se dissout en rouge dans l'acide sulfurique concentré et en rouge foncé dans la potasse alcoolique.

Son *éther méthylique*, obtenu sous la forme d'un précipité ocre, commence à se contracter vers 203°5 pour fondre à 206-207°. Le dérivé correspondant de l'amino-4- α -naphthol fond à 216° en se décomposant et se dissout en bleu foncé dans la potasse alcoolique; son *acétate* fond à 210° sans décomposition.

L'amino 3- β -naphthol fournit un dérivé fusible à 204° en se décomposant; sa solution dans la potasse alcoolique est brun rouge. Son dérivé *benzoylé* change de couleur à 185° et fond en se décomposant violemment à 243°. Les dérivés correspondants des amino 5-naphthols α et β fondent, le premier à 201° en se décomposant et le second à 219°; la solution du premier dans la potasse alcoolique est rouge foncé, celle du second est violet foncé.

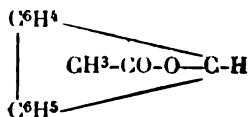
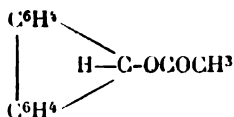
L'amino-8- β -naphthol donne un dérivé dont les cristaux orange rouge fondent à 216° en se décomposant et dont la solution dans la potasse alcoolique est violet pur.

Enfin le dérivé de l'aldéhyde dinitrobenzoïque et de l'amino-1- β -naphthol fond sans décomposition à 201-202°; il ne subit pas de changement de coloration par les alcalis et il est en outre beaucoup plus stable envers les acides minéraux, ce qui fait supposer aux auteurs qu'il correspondrait plutôt à la formule :



F. REVERDIN.

Séréoisomérisé de l'acétoxy-9-fluorène et sur le dioxy-9-fluorène; J. SCHMIDT et R. METZGER (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3895-3901; 10.11.1906). — Les auteurs ont obtenu deux *dérivés acétylés de l'alcool fluorénique* qu'ils considèrent comme des isomères cis et trans (?) :



Ces composés se préparent en chauffant l'ac. diphénylène-glycolique avec de l'anhydride acétique bouillant; l'acétylation est accompagnée d'un départ de CO_2 . On fractionne ensuite le produit brut par des cristallisations dans l'alcool, et on isole d'abord le dérivé α , qui est le plus abondant (prismes f. à 169-170°, sol. dans la plupart des liquides organiques, se colorant en bleu par SO^4H^+). L'isomère β est ensuite purifié dans l'ac. acétique (prismes f. à 208-209°, moins solubles que le précédent); il se transforme dans le dérivé α quand on le chauffe à 200° en vase clos avec de l'alcool éthylique.

HCl concentré bouillant saponifie peu à peu l'acétoxyfluorène en donnant naissance non pas à de l'alcool fluorénique, mais à un

hydrate de la fluorénone $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{array} > \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$, ce qui est assez incom-

préhensible; cet hydrate crist. en paillettes blanches f. à 94° et fournit de la fluorénone quand on le chauffe avec de l'anhydride acétique.

Le *diphénylèneglycolate de méthyle* (alc. méthylique et HCl) fond à 158-160° (prismes), et son *dér. acétylé* à 147-148° (paillettes); les *éthers éthyliques* correspondants fondent à 96° (prismes quadratiques) et à 103-104° (prismes). P. FREUNDLER.

Sur le camphène de l'essence d'abies sibirica; L SCHINDELMEISER (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1198; 12.1907). — Le camphène de l'essence d'abies sibirica est fortement lévogyre, $\alpha_D = -94^\circ,61$. Lorsqu'on traite le monochlorhydrate du pinène droit par le phénate de potassium, on obtient un camphène, en cristaux cubiques, fus. à 39-40°, inactif; l'étude de ce camphène est continuée.

P. CARRÉ.

Réactions colorées de la pinoline; Carlo GRIMALDI (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1145-1146; 11.1907). — La recherche de la pinoline (essence de résine) dans l'essence de térébenthine peut se faire

en utilisant la coloration verte qu'elle donne avec l'étain et l'acide chlorhydrique. L'essence à essayer est soumise à la distillation fractionnée de 5 en 5° jusqu'à 170°; chaque portion est additionnée d'un volume égal d'acide chlorhydrique concentré, d'étain, et chauffée 5 min. au b.-m. en agitant. On peut ainsi déceler 5 0/0 de pinoline dans l'essence térébenthine. Les différentes portions distillées peuvent au-si être essayées avec le réactif d'Halphen.

P. CARRÉ.

Sur la densité de l'essence du bois de santal ; H. LOHR (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1010 ; 10.1907). — L'auteur signale une essence de santal dont la densité est plus faible que celle des essences étudiées jusqu'à présent. $D_{15} = 0.972$ (minimum admis, 0.975). Cette essence renfermait 96 0/0 de santalol ; $\alpha_{100} = 19^{\circ}, 25$; elle se dissout dans 4 parties d'alcool à 70 0/0.

P. CARRÉ.

De l'action des vapeurs nitreuses sur le caoutchouc ; C. HARRIES (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1969-1970 ; 11.1907). — L'auteur trouve que le procédé de purification du nitrosite d'Alexander (*Bull.*, t. 2, p. 1231 ; 1907) est insuffisante. De nouvelles expériences faites en collaboration avec Otto Gottlob, et qui seront publiées ultérieurement, confirment les résultats déjà donnés (*Bull.*, t. 2, p. 1228 ; 1907).

P. CARRÉ.

Action de l'acide azoteux sur les différentes sortes de caoutchouc ; Otto GOTTLÖB (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 2213-2221 ; 12.1907). — Il résulte de ces recherches que l'action de l'ac. azoteux à teneur variable en N^2O^4 , sur les caoutchoucs purs ou purifiés de différentes provenances, fournit des nitrosites qui peuvent être ramenés à un composé unique, le *nitrosite C* de Harries, $C^{20}H^{30}N^6O^{14}$. L'existence d'un *nitrosate* de formule $C^9H^{16}N^2O^6$, décrit par Alexander (*Bull.*, t. 4, p. 1231 ; 1907), ne paraît pas suffisamment démontrée. Pour obtenir le nitrosite C pur, il est indispensable de suivre exactement le mode opératoire indiqué par Harries. La méthode employée pour la préparation des vapeurs nitreuses ne paraît pas avoir une grande importance ; il est cependant préférable, pour obtenir un produit de composition constante, d'avoir recours à l'action de l'acide azotique sur l'acide arsénieux.

P. CARRÉ.

Cette dernière base a été préparée de la façon suivante : le dibromopentane est chauffé en sol. alcool. avec du phénol sodé; on obtient ainsi le bromophénoxy-pentane $C^6H^5O.(CH^2)^4.CH^2Br$ que l'on condense ensuite avec CNK. Le nitrile phénoxy-caproïque est alors réduit par Na et l'alco. absolu, et la phénoxyhexylamine ainsi formée est transformée en dérivé benzoylé, puis traitée par PCl^5 de la façon habituelle (chauffage, puis distillation).

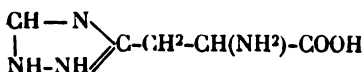
On arrive de cette façon à l'*oxyde de phényle-hexyle chloré*, $C^6H^5O.(CH^2)^6Cl$ (liquide incolore, bouillant à 164-165° sous 11 mm.) qu'on transforme en *dérivé iodé* (Eb. 183-184° sous 11 mm.; $F=25^\circ$) par simple chauffage avec une sol. alcool. de NaI. L'oxyde iodé est ensuite chauffé avec une sol. alcool-aqueuse de CNK, et fournit dans ces conditions le *nitrile phénoxyheptylique* (paillettes blanches, f. à 32°, sol. dans les liquides organiques sauf la ligroïne). La réduction de ce nitrile par l'alcool absolu et Na, conduit à la *phénoxy-7-heptylamine* $C^6H^5O.(CH^2)^7.NH^2$ (Eb. 185° sous 11 mm.; $F=32-34^\circ$; *chlorhydrate* en aig. f. à 125-127°, peu sol. dans l'eau; *chloroplatinate* décomposable $>200^\circ$; *dér. benzoylé* f. à 89-90°; *dér. benzène-sulfoné* f. à 47°; *dér. carbiné* f. à 90-98°). En chauffant cette phénoxyheptylamine avec HCl concentré à 90°, en vase clos, on obtient la *chloro-7-heptylamine* déjà décrite, dont le *picrate* fond à 102-104°. La *bromo-7-heptylamine* forme un *nitrate* f. à 100-102°, sol. dans l'alcool; le *dér. benzoylé* fond à 69°.

Si l'on traite l'heptylamine bromée ou chlorée par un alcali dans le but d'éliminer 1 mol. d'hydracide, on obtient une *polyheptaméthylène-imine* sous la forme d'une masse cireuse, sol. dans les acides, et dont le *chloroplatinate* fond à 238° (déc.); cette polyimine fournit par méthylation un *iodure* crist. de formule brute $(CH^2)^7N(CH^3)^3I$.

Les auteurs ont essayé également, mais sans succès, de distiller l'heptaméthylène-diamine à l'état de chlorhydrate ou en présence d'un excès de chaux sodée.

P. FREUNDLER.

Dégradation et constitution de l'histidine; F. KNOOP (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 111-119; 6.1907). — L'auteur attribue, avec Windaus, à l'histidine la constitution d'un acide imidazol-aminopropionique,



formule dans laquelle ne restait indéterminée que la position α ou

β de NH^2 dans la chaîne latérale (Knoop et Windaus, *ibid.*, t. 7, p. 143). Cette formule ayant été contestée par Fränkel (*ibid.*, t. 8, p. 156), l'auteur a complété cette démonstration en procédant à une destruction progressive de la chaîne latérale, qui lui a donné successivement les acides imidazolglyoxylique et imidazolmonocarbonique et enfin l'imidazol lui-même. Quant au groupe NH^2 , il doit être placé en α dans la chaîne latérale, puisque l'oxydation de l'histidine a donné de l'acide imidazol-acétique.

Partie expérimentale. — Préparation de l'histidine. — Elle a été faite en hydrolysant du sang de bœuf par HCl bouillant et en pptant l'histidine par le sublimé et le carbonate de soude. Rendement : 70 à 90% de chlorhydrate d'histidine pour 10 l. de sang. — *Ac. imidazolglyoxylique* $\text{C}^5\text{H}^4\text{O}^3\text{N}^2$. L'histidine a été transformée en oxydésamino-histidine et celle-ci oxydée par NO^3H . L'ac. n'a pas de point de fusion caractéristique, car il brunit à 220° et charbonne à 290° . Il est très peu sol. dans l'eau froide, un peu plus sol. à chaud. Son *oxime* $\text{C}^5\text{H}^5\text{O}^3\text{N}^3$ est en fines aiguilles incolores, fus. à 229° . — *Ac imidazol-monocarbonique* $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^3\text{N}^2$. Il a été obtenu en traitant le précédent, en sol. acét. par l'eau oxygénée. Cristaux fins en choux-fleurs, fus. à 286° . Il est identique à l'acide de synthèse préparé à partir de l'ac. tartrique. — *Imidazol*. Par chauffage du précédent au delà de 286° . — *Ac. imidazol-acétique*. Par oxydation de l'oxydésamino-histidine au moyen du permanganate de baryum. Fines aiguilles en éventail, fus. à 220° , fac. sol. dans l'eau.

E. LAMBLING.

Sur la recherche du tryptophane et de la phénylalanine.
M. MAYEDA (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 261-263; 20.4.1907). — L'acide picrique et l'ac. picrolonique donnent avec le tryptophane et avec l'alanine des combinaisons pouvant être utilisées dans la recherche de ces corps.

Picrate de tryptophane $\text{C}^6\text{H}^3\text{N}^3\text{O}^7.\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O}^2$. Par mélange mol. à mol. des solutions aq. des deux corps. Aiguilles brillantes en gerbes ou en tables à couleur rouge carmin, fus. à 195-196 avec dégagement de gaz. — *Picrolonate de tryptophane* $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{N}^4\text{O}^5.\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O}^2$. Il s'obtient en traitant une sol. de tryptophane dans très peu d'eau par une sol. alcool. d'ac. picrolonique et concentrant au B.-M. Aiguilles rouge orange en gerbes, sol. à raison de 0.384 p. dans 100 p. d'eau à la temp. ord. Change de couleur à 202° et fond à 203-204 avec dégagement de gaz. — *Picrate de phénylalanine* $\text{C}^6\text{H}^3\text{N}^3\text{O}^7.(\text{C}^9\text{H}^{11}\text{NO}^2)^2$. Aiguilles jaunes, 100 p. d'eau en dissolvant à la temp. ord. 2.55 p. et 100 p.

d'alcool 1.3 p. Moins sol. dans l'éther, f. = 173° pour le sel récent. — *Picrolonate de phénylalanine* $C^{10}H^8N^4O^8.C^9H^{11}NO^2$. Tablettes carrées ou prismes carrés fus. à 238° pour le sel récent. 100 p. d'eau dissolvent à la temp. ord. 0.19 p. et 100 p. d'alcool 0.309 p. Peu sol. dans l'éther.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude du tryptophane et de quelques dérivés de ce corps ; E. ABDERHALDEN et M. KEMPE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 207-218 ; 20.6.1907). — Les auteurs décrivent d'abord quelques modifications apportées par eux au procédé de préparation du tryptophane de Hopkins et Cole (*J. of. Physiol.*, t. 27, p. 418). Rendement en produit pur : 24 gr. pour 5 kg. de caséine. $[\alpha]_D^{20} = + 5^{\circ},7$ pour une solution dans de la soude N/2 pesant en tout 7^{gr},9913, de D = 1.02 et contenant 0^{gr},2186 de produit. Un échantillon fourni par Hopkins a donné 6°3. Avec de la soude normale on a trouvé 6°06. Dans HCl normal (0^{gr},4517 de substance, 7^{gr},2161 de solution, et D = 1.03) $[\alpha]_D^{20}$ a été de + 1°31. F. 289° (corr.). Au cours de certaines préparations de tryptophane qui avaient duré trop longtemps, et où le rendement a été médiocre, on a isolé un corps en aiguilles réunies en faisceaux, fondant à 276° (corr.). et qui est sans doute un oxytryptophane. — Voici les nouveaux dérivés du tryptophane décrits par les auteurs.

Tryptophane cuivrique $(C^{11}H^{11}N^2O^2)_2Cu$. Par ébullition du tryptophane avec de l'oxyde cuivrique fraîchement ppté et délayé dans l'eau. Poudre amorphe, d'un gris bleu, diff. sol. dans les ac. minéraux étendus. — *Chlorhydrate de l'éther méthylique du d.-tryptophane*



Par courant de HCl dans

de l'alcool méthylique additionné de tryptophane. Poudre cristalline blanche, fac. sol. dans l'alcool et l'eau, F. 214 (corr.). avec forte décomposition. — *Ether méthylique du d.-tryptophane* $C^{11}H^{14}N^2O^2$. Par saponification du précédent à basse température au moyen de la soude et du carbonate de potasse sec. Cristallise de l'éther en tables assez grandes. F. 89°5 (corr.). Très stable. — $C^8H^8N-CH^2-CH-COOH$.

Phénylisocyanate-d.-tryptophane



Par addition d'isocyanate de phényle à une sol. de tryptophane dans de la soude et pptation ultérieure par un acide. Aiguilles. F. 166° (corr.). Ce corps est remarquable par sa sensibilité à la lumière. Il devient rose à la lumière diffuse, rouge à celle du soleil. En même temps le point de fusion s'abaisse considérablement. — β -

Naphtalène-sulfo-d.-tryptophane sodique $\text{C}^8\text{H}^6\text{N}-\text{CH}^2-\text{CH}-\text{COONa}$
 $\text{NH}-\text{SO}^2\text{C}^{10}\text{H}^7$

Par agitation d'une sol. alcal. du tryptophane avec une solution étherée du chlorure de l'ac. β -naphtalène-sulfonique. Cristallise de l'eau bouillante en aiguilles. F. 304 (corr.). Ce produit se prêtera sans doute très bien à l'isolement du tryptophane. — *Chlorhydrate*

du chlorure de tryptophane $\text{C}^8\text{H}^6\text{N}-\text{CH}^2-\text{CH}-\text{COCl}$. Par l'action
 NH^2-HCl

du chlorure d'acétyle sur le tryptophane en présence de PCl^5 ; se colore à 172°, s'affaisse à 208° et fond à 220° (corr.).

E. LAMBLING.

Ouverture de la pyrrolidine par la méthode au chlorure de phosphore; J. von BRAUN et E. BESCHKE (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4119-4125; 20.11.1906). — La pyrrolidine employée par les auteurs a été préparée en partant du chlorobromure de triméthylène (Gabriel); son dér. *benzoylé* est liquide et bout à 190-191° sous 12 mm. Traité par PCl^5 , ce dernier se dédouble en dichloro-1.4-butane, benzonitrile et *benzoyl- δ -chlorobutylamine* (crist. f. à 48-49°, insol. dans la ligroïne). La *benzoyl- δ -iodobutylamine* (act. de NaI sur le précédent) fond à 58° (aiguilles). Le *dichlorobutane* bout à 161-163° et à 53-54° sous 12 mm.

L'action de PBr^5 sur la benzoylpyrrolidine conduit au *dibromo-1.4-butane* déjà décrit (Hamonet).

L'*amide phénoxybutyrique* $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}(\text{CH}^2)^3.\text{CONH}^2$ fond à 80° (paillettes) et le *picrate de δ -bromobutylamine* à 127° (prismes jaunes).

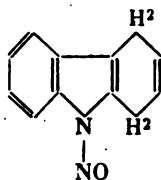
P. FREUNDLER.

Sur le dihydrocarbazol; J. SCHMIDT et R. SCHALL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3225-3230; 20.7.1907). — Les produits d'hydrogénation du carbazol présentent de l'intérêt par le fait que le carbazol peut être considéré, dans le groupe du pyrrol, comme l'analogue du phénanthrène et que le noyau hydrogéné du pyrrol se retrouve dans divers alcaloïdes importants. Les auteurs se sont donc proposé, entre autres, d'étudier la préparation et les propriétés du *dihydrocarbazol* et d'en préparer des dérivés permettant de le différencier avec certitude du carbazol.

Le *dihydrocarbazol* a été obtenu en traitant par le sodium la solution de carbazol dans l'alcool amylique. Il se forme en même temps dans cette réaction du tétrahydrocarbazole et d'autres produits secondaires; il faut suivre exactement les conditions indiquées

par les auteurs dans leur mémoire, sinon on obtient, comme produits de la réaction, un mélange de carbazol, de di- et de tétrahydrocarbazols. Le dihydrocarbazol, à l'état pur, est en feuillets blancs, F. 229°, Eb. 337-338°. Ces constantes physiques étant très rapprochées de celles du carbazol lui-même, il convient, pour l'en distinguer, de considérer des dérivés.

Les *dérivés nitrosés* en particulier se prêtent bien à cette différenciation. Le *nitroso-dihydrocarbazol*



est en petites aiguilles, jaune d'or, F. 72-73° en se décomposant violemment ; elles commencent à se ramollir à 65°.

Le nitrosocarbazol fond 10° plus haut et il est en outre beaucoup plus stable, car à 100° il ne se décompose pas encore.

Le *picrate du dihydrocarbazol* $C^{12}H^{11}N.C^6H^3.(OH)(NO^2)^3$ est en cristaux rouge brun, F. 179-180°, commençant à se ramollir à 165°. Celui du carbazol est en aiguilles rouge vif, F. 186-187°.

Le dihydrocarbazol fournit, par réduction, du tétrahydro- et de l'hexahydrocarbazol ; on obtient facilement l'hexahydrocarbazol en chauffant à 150-160° le dihydrocarbazol avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, tandis que pour obtenir le même produit de réduction en partant du carbazol il faut chauffer au moins à 200°.

F. REVERDIN.

Recherches sur les quinazolines (XVII) : synthèse d'acides quinazolinecarboniques à partir de l'acide amino-4-isophtalique et de l'acide aminotéréphtalique ; Marston Taylor BORGERT, John David WIGGIN et J. Edwin SINCLAIR (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 82-87 ; 1.1907). — Les aminoxyldines furent acétylées, les groupes méthyles oxydés en carboxyles, et les acides acétaminophtaliques correspondants transformés en acides acétanthranilcarboniques par l'action de l'anhydride acétique : les quinazolines furent ensuite obtenues par action d'amines primaires. Parmi les composés obtenus, il y en a un certain nombre qui sont nouveaux : l'acide acétamino-2-téréphtalique, l'acide acétanthranil-p-carbonique, l'acide acétanthranil-carbonique-5, les acides céto-4-dihydroquinazoline-carboniques-6 et 7-, les acides cor-

respondants méthyl-2, diméthyl-2.3 et méthyl-2-phényl-3-carboniques.

La plupart de ces acides quinazolinecarboniques sont solides, cristallins, incolores ; ils fondent avec décomposition au-dessus de 300°. Difficilement solubles dans l'eau ; insolubles ou très difficilement solubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'acétone ; plus ou moins facilement solubles dans l'alcool ; insolubles dans les acides ; solubles dans les solutions aqueuses ou ammoniacales. De ces dernières solutions, ils sont précipitables par les acides minéraux ou l'acide carbonique. Ils forment des sels avec les métaux lourds. O. BOUDOUARD.

Contribution à l'étude de la stéréochimie des dicéto-2.5-pipérazines ; E. FISCHER et K. RASKE (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3981-3995 ; 13.11.1906). — Les auteurs décrivent un certain nombre de dipeptides et de dicétopipérazines stéréo-isomériques, dérivant de l'alanine et de l'ac. α -aminobutyrique.

Ac. α -aminobutyryl- α -aminobutyrique. Cet acide existe sous deux formes, *A* (paillettes brillantes, f. à 272-275° (corr.), sol. à raison de 5.4 0/0 dans l'eau à 24° ; sel de Cu en crist. peu sol.) et *B* (aig. prismatiques, f. à 260-262°, sol. à raison de 29 0/0 dans l'eau ; sel de Cu en prismes assez solubles). Les *diéthylidicétopipérazines* correspondantes ne peuvent être préparées par simple fusion des dipeptides, car on obtient dans ce cas un mélange ; on est obligé d'éthérifier le dipeptide par HCl et l'alc. absolu à froid, et de transformer ensuite l'éther en anhydride par NH_3 alcool. froide. Le *dérivé A* crist. en tables f. à 277-278°, peu sol. dans l'eau (0,33 0/0) ; l'*anhydride B* (aig.), fond vers 266-267° (corr.) et se dissout encore plus difficilement. Les deux diéthylidicétopipérazines en question sont hydrolysées lentement par NaOH diluée froide, mais elles fournissent toutes deux le *dipeptide A*.

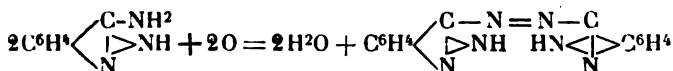
Alanylalanine. La *l.-alanyl-d.-alanine* a été préparée en faisant agir NH_3 aq. sur la *l.-bromopropionyl-d.-alanine* (crist. f. vers 165° avec décomp.) ; elle paraît exister sous deux modifications, l'une soluble, l'autre peu soluble. Cette dernière crist. en paillettes f. à 269-270° (corr.) et fournit un sel de Cu très soluble ; (α)_D = - 68°, 5 en sol. aq. à 20 0/0.

En soumettant cette alanylalanine au traitement décrit à propos du *dérivé butyrique*, on obtient une *diméthylidicétopipérazine trans* sous la forme de paillettes hexagonales f. à 277-278° (corr.), peu sol. dans l'eau froide, complètement inactives, et fournissant par hydrolyse un dipeptide également inactif.

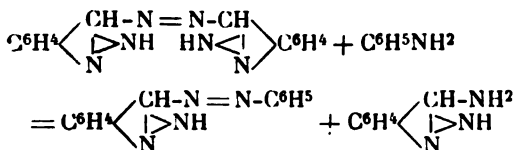
La *d.-alanyl-l.-alanine*, préparée d'une façon analogue à partir de la *d.-bromopropionyl-l.-alanine* (crist. f. à 170° avec décomp.), se présente sous la forme de paillettes f. à 275-276° (dec.); (α)_D = +68°,7 en sol. aqueuse. Ce dipeptide fournit, dans les mêmes conditions que son isomère, la diméthylidécetopipérazine décrite plus haut.

P. FREUNDLER.

Sur l'oxydation des amino-indazols et sur un mode de formation particulier du dichlorindazol; E. BAMBERGER et S. WILDI (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4276-4285; 14.11.1906). — Les amino-3-indazols s'oxydent avec la plus grande facilité sous l'influence de l'air en sol. alcaline; ils donnent naissance dans ces conditions aux azo-indazols correspondants:



L'azo-indazol proprement dit crist. dans l'alc. avec 1 mol. de dissolvant en aig. rouge foncé, f. à 229°5, peu sol. dans les liquides organiques, sol. en rouge sang dans SO⁴H³ concentré. Ce composé se dissout dans les alcalis chauds et dans les ac. minéraux dilués en formant des sels (*nitrate* en aig. rouges); la poudre de zinc le réduit en régénérant l'amino-indazol. Le dérivé diacétylé fond à 210° (aig. orangées) et le dér. dibenzoylé à 195-196° (déc.). L'aniline bouillante réagit sur l'azo-indazol en donnant du benzène-azo-indazol f. à 188° et de l'amino-indazol:



Les dérivés méthylé-5 et diméthylé-5.7 de l'amino-indazol fournissent également des azoïques par oxydation en sol. alcaline.

Le *dichlorindazol* obtenu en traitant le chlorure de diazo-2-toluène par NaOH dans certaines conditions, crist. en aig. f. à 242-245°.

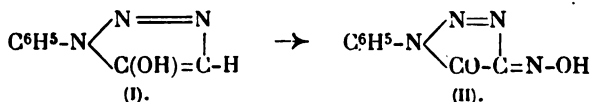
P. FREUNDLER.

Nouvelles contributions à l'étude des combinaisons diazo-aminées des bases puriques; R. BURIAN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 425-437; 29.5.1907). — L'auteur expose les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir d'une façon constante la

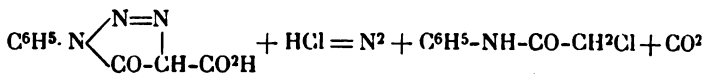
diazobenzène-sulfo-adénine par l'ac. diazobenzène-sulfonique et l'adénine en milieu alcalin (R. Burian, *D. chem. G.*, t. 37, p. 696). Le produit est en aiguilles jaune-clair microscopiques, se décomposant à 200°. La caféine et la théobromine, chez lesquelles l'hydrogène inidé est remplacé en 7 par du méthyle, ne réagissent pas, mais la théophylline donne un produit rouge cristallisé. Comme enfin l'acide nucléique ne donne pas la réaction, l'auteur conclut que dans ce corps les bases puriques sont liées par l'azote 7.

E. LAMBLING.

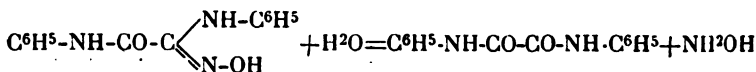
Dédoublément de la phényl-1-isonitroso-4-triazolone-5 en dérivés de l'acide oxanilhydroxamique; Q. DIMROTH et L. TAUB (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3912-3920; 8.11.1906). — Le phényl-1-oxy-5-triazol et l'ac. phényl-1-oxy-5-triazol-1.2.3-carbonique-4 sont des corps très stables qui ne sont pas décomposés par l'eau chaude ou les acides à cela près que le dernier perd simplement 1 mol. CO². Or, si on les traite par NO²H, on obtient un *dérivé isonitrosé* qui est doué d'une instabilité remarquable : traité par HCl fumant froid, celui-ci perd immédiatement de l'azote et se transforme en chlorure de l'ac. oxanilhydroxamique $C^6H^5NH.CO.C \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{N.OH} \end{smallmatrix}$. Les auteurs estiment que cette diminution de stabilité est due au passage de la forme oxy-triazolique (I) à la forme triazolonique (II) :



On sait d'ailleurs que l'ac. phényltriazone-carbonique est dédoublé par HCl fumant en CO², N² et anilide chloracétique :

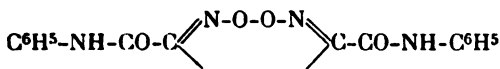


La constitution du chlorure hydroxamique a été établie comme suit : ce chlorure, traité par l'aniline, a fourni l'anilide correspondante, et cette anilide a été dédoublée par HCl conc. en oxanilide et NH³.OH :

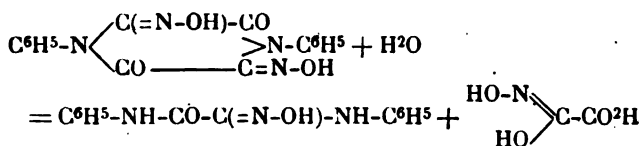


L'*isonitrosophényloxytriazone* crist. en aig. jaune-citron, peu

stables, sol. dans les liquides organiques et l'eau; elle se décompose vers 195° et se dissout en rouge-bleu dans les alcalis qui la décomposent; le *sel ammon.* est en tables violettes. En chauffant ce composé avec de l'eau, on le dédouble en *ac. oxanilhydroxamique* (aig. incolores, décomp. vers 163°, sol. dans l'alcool, peu sol. dans l'éther), en *anilide du peroxyde de l'ac. glyoxime-dicarbonique*



(prismes f. à 187°) et en un composé décomp. à 195°, qui constitue probablement la *di-isonitroso-3.6-dicéto-2.5-diphényl-1.4-pipérazine*, car il est dédoublé par HCl alcool. bouillant en *ac. oxalhydroxamique* et *anilide oxanilhydroxamique* :

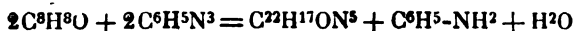


L'*ac. oxalhydroxamique* n'a toutefois pas pu être isolé.

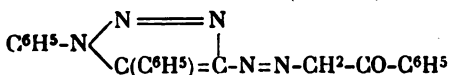
Le *chlorure oxanilhydroxamique* crist. dans l'éther en aig. dures déc. vers 160-180°; l'*anilide* fond à 180° (aig. sol. dans les liquides organiques et les alcalis).

P. FREUNDLER.

Condensation de la diazobenzène-imide avec les cétones;
O. DIMROTH, E. FRISONI et J. MARSHALL (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3920-3928; 8.11.1906). — L'acétophénone et la diazobenzène-imide se condensent suivant un processus assez complexe qui peut être exprimé par l'équation :

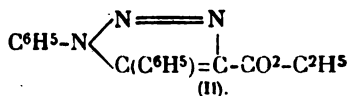
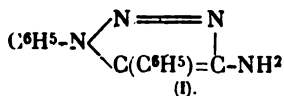


Le composé $\text{C}^{22}\text{H}^{17}\text{ON}^5$ serait la *diphényl-1.5-triazol-1.2.3-azo-4-acétophénone*



En effet, il fournit par réduction (poudre de Zn et NH_3) une base primaire $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{N}^4$, qui est le *diphényl-1.5-amino-4-triazol-1.2.3* (I), car on l'obtient aussi en appliquant la méthode de Curtius à

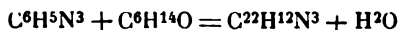
l'éther diphényl-1.5-triazol-1.2.3-carbonique-4 (II) dont la constitution a été établie précédemment.



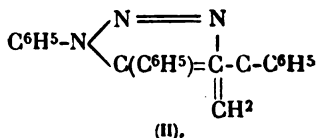
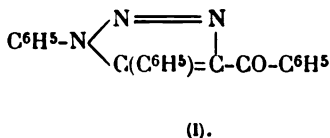
Or, cette base, étant diazotée, puis copulée avec l'éther benzoyleacétique, se transforme en éther diphényltriazol-azobenzoylacétique, qu'il suffit de chauffer avec KOH alcool. pour régénérer le composé primitif $\text{C}^{22}\text{H}^{17}\text{ON}^3$.

La condensation de l'acétophénone et de la diazobenzène-imide s'effectue à froid, en présence d'une quantité équimoléculaire de $\text{C}^3\text{H}_5\text{ONa}$; on obtient un sel de Na rouge qui, décomposé par l'ac. acétique, fournit la diphényltriazolazo-acétophénone sous la forme de paillettes jaunes, f. à 167° , douées de propriétés acides et basiques (sels de Na et d'Ag en crist. rouges; éther méthylique blanc, f. à 133° - 135° ; dérivé acétylé f. à 175° ; chlorhydrate dissociable par l'eau). — Le diphényl-1.5-amino-4-triazol crist. en aig. blanches f. à 124° (chlorhydrate en aig. peu sol. dans HCl). L'hydrazide diphényl-1.5-triazol-1.2.3-carbonique-4 fond à 166 - 167° (aig. incolores), l'azide à 111 - 112° , l'uréthane du diphénylaminotriazol à 179° et l'éther diphényltriazol-azobenzoylacétique à 140° (aig. jaunes).

La diazobenzène-imide et la dypnone s'unissent également en présence de $\text{C}^3\text{H}_5\text{ONa}$ en donnant naissance au composé $\text{C}^{22}\text{H}^{17}\text{N}^3$:

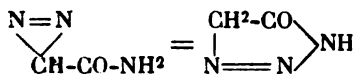


Celui-ci crist. en prismes jaunes f. à 127 - 128° ; il fournit un dibromure $\text{C}^{22}\text{H}^{17}\text{Br}^2\text{N}^3$ en aig. blanches, f. à 195° , qui perdent facilement HBr en se transformant en le dér. bromé $\text{C}^{22}\text{H}^{16}\text{N}^3\text{Br}$ (prismes incolores, f. à 112 - 113°). L'oxydation du corps primitif par KMnO^4 conduit au composé $\text{C}^{21}\text{H}^{15}\text{ON}^3$ qui constitue le diphényl-1.5-benzoyl-4-triazol-1.2.3 (I) et qui crist. en prismes f. à 166° ; ce dernier s'obtient également en condensant la diazobenzène-imide avec le dibenzoylméthane, ce qui fixe sa constitution. Le composé $\text{C}^{22}\text{H}^{17}\text{N}^3$ serait donc le diphényl-1.5- α -styryl-4-triazol-1.2.3 (II) :

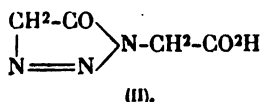
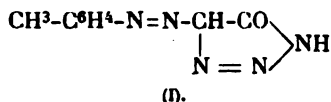


P. FREUNDLER.

Formation de la triazolone-5 et de ses dérivés à partir des diazo-acides gras; Th. CURTIUS et J. THOMPSON (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4140-4144; 29.11.1906). — Lorsqu'on laisse la diazo-acétamide en contact avec de la potasse diluée ou avec de l'eau de baryte, elle se transforme en triazolone-5 (ou oxy-5-triazol-1.2.3) :



La triazolone crist. dans l'alcool en paillettes f. à 135° (déc.), sol. dans l'eau avec une réaction acide ; elle s'unit au p.-diazotoluène pour donner naissance au composé (I)

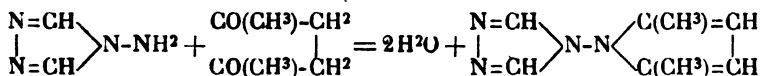


Aig. jaunes détonant vers 163°.

La diazo-acétylglycine a été transformée par un procédé analogue en *ac. triazolone-5-acétique-1* (II), dont le *dérivé azotoluénique* fond à 156° en se décomposant (aig. orangées ; l'*amide* correspondante est en aig. rouges décomp. à 166°).

P. FREUNDLER.

Sur la soi-disant dihydrotétrazine ; condensation du n-amino-1-triazol-3.4 avec l'acétonylacétone ; C. BULOW (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4106-4109; 12.11.1906). — L'acétonylacétone et le n-amino-1-triazol (dihydrotétrazine de Hantzsch) se condensent en sol. acétique bouillante pour donner naissance au *n.n.-triazol-1.1-diméthyl-2.5-pyrrol* :



aig. jaunes, sol. dans l'eau et les liquides organiques, f. à 151°.

L'auteur fait remarquer que l'*ac. hydrotétrazine-dicarbonique* et ses dérivés sont en réalité des dérivés triazoliques (*ac. amino-1-triazol-3.4-dicarbonique-2.5*, etc.).

P. FREUNDLER.

La recherche de bases toxiques dans l'urine (IV) ; Fr. KUTSCHER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 457-463 ; 29.5.1907). — Dans un précédent travail (*ibid.*, t. 49, p. 81), l'auteur a séparé des combinaisons auriques facilement cristallisables, une huile dont il

a isolé maintenant à l'état de sel d'or trois bases urinaires nouvelles, la *mingine*, $C^{13}H^{18}N^3O^3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl^3$, fusible à 194° , la *réducto-novaïne* $C^7H^{16}NOCl \cdot AuCl^3$, fondant à $155-160^\circ$ et la *vitiatine* $C^5H^{14}N^6 \cdot 2HCl \cdot AuCl^3$, fusible à 167° , composés qui viennent s'ajouter aux autres bases déjà isolées de l'urine par l'auteur, à savoir la *méthylguanidine* (et sans doute aussi la diméthylguanidine), la *novaïne*, la *gynésine* et la *méthylpyridine*. Cette dernière est sans doute d'origine végétale (café, tabac), mais les autres sont des produits de la vie animale.

E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comporte la caséine vis-à-vis de l'ozone; C. HARRIES et K. LANGHELD (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 342-372; 20.4.1907). — Les auteurs ont oxydé la caséine par l'ozone en milieu alcalin d'après le procédé étudié par l'un d'eux (Harries, *Ann. Ch.*, t. 343, p. 311 et *D. ch. G.*, t. 38, p. 2990) et ils ont séparé les produits formés en plusieurs fractions par pplation au moyen de l'acétate de plomb, ou de l'ac. phosphotungstique et de l'acétate de plomb. Ces fractions ont été ensuite hydrolysées par HCl et on a isolé par la méthode de Fischer les ac. aminés formés. Il semble bien que l'ozone dédouble toujours la molécule protéique aux mêmes endroits. Pour le détail des résultats, voy. le mém. original.

E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comportent vis-à-vis de l'ozone les produits de dédoublement des protéiques et quelques espèces de sucres; C. HARRIES et K. LANGHELD (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 373-383; 20.4.1907). — L'ozone n'attaque pas les ac. aminés gras (glycocolle, alanine, leucine, asparagine, ac. aspartique et glutamique) et la guanidine. La sérine aussi résiste, mais les ac. aminés aromatiques (phénylalanine, tyrosine et tryptophane) sont profondément décomposés avec rupture du noyau cyclique. L'ozone agit peu sur le *d*-glucose, mais la mannite donne du mannose et du fructose, et la dulcité probablement du galactose.

E. LAMBLING.

Sur l'analyse des acides nucléiques; H. STEUDEL (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 62; 20.6.1907). — L'acide nucléique traité par l'acide nitrique fournit, sans doute par oxydation de son groupe hydrocarboné, un acide provisoirement appelé *ac. épisaccharique* $C^8H^{10}O^8$, dont le sel acide de quinine est en longues aiguilles peu sol. dans l'eau.

E. LAMBLING.

CHIMIE ANALYTIQUE

Système d'analyse qualitative pour les éléments communs; Arthur A. NOYES et William C. BRAY (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 137-205; 2.1907). — Mémoire d'ordre didactique impossible à résumer.
O. BOUDOUARD.

Sur une cause d'altération des creusets de platine; W.-G. HERAEUS et W. GEIBEL (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1892-1894; 10.1907). — On sait que les objets en platine s'altèrent plus rapidement quand ils sont chauffés dans la partie réductrice des flammes. L'auteur montre que cette altération tient à ce que l'hydrogène passe à travers le creuset, et peut fournir, par réduction des substances chauffées, des composés capables d'altérer le platine. Cette diffusion de l'hydrogène à travers le platine a été mise en évidence en chauffant dans la partie réductrice d'une flamme un creuset fermé communiquant avec un tube manométrique. L'action réductrice de cet hydrogène a été vérifiée dans quelques cas particuliers; l'oxyde de fer chauffé dans les conditions indiquées renferme du fer métallique; le sulfate de magnésium renferme du sulfure et le sulfate de soude du sulfite.

P. CARRÉ.

Sur le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau; W. CRONHEIM (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1939-1942; 11.1907). — L'une des méthodes les meilleures et les plus rapides est celle de Winkler, qui consiste à additionner l'eau de $MnCl_2$, de KI et de NaOH, et à titrer l'iode mis en liberté après dissolution du précipité d'oxydes de manganèse dans HCl. L'auteur montre qu'il faut opérer très rapidement dans le cas où l'eau analysée renferme des matières organiques, car l'iode réagit assez rapidement sur celles-ci, et après quelques minutes de contact, on trouve des résultats trop faibles. Il montre d'autre part que la méthode de Tenax (*Plöner Ber.*, t. 10, p. 183; 1903) donne des résultats trop faibles, ainsi que l'a déjà montré Korschun (*Arch. für Hygiène*, t. 4, 61, 1907). Les résultats que donne la méthode de Winkler sont en accord avec la solubilité de l'oxygène dans l'eau.

P. CARRÉ.

Séparation quantitative directe des chlorures et des bromures ; Launcelot W. ANDREWS (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 275-283 ; 3.1907). — L'auteur a modifié la méthode de Bugarsky : il remplace l'acide sulfurique par l'acide nitrique et chasse l'excès d'acide iodique par l'acide phosphoreux. Ce procédé peut être appliqué, soit pour doser le brome dans le chlorure de potassium brut, soit le chlore dans le bromure de potassium brut. Dans ce dernier cas, il est cependant plus simple et plus exact d'opérer de la manière suivante : on traite le bromure par une solution d'iodure alcalin, insuffisante pour réagir avec tout le brome, mais suffisante pour retenir tout le chlore présent ; il ne s'échappe pas trace de chlore par ébullition.

O. BOUDOUARD.

Sur l'analyse du peroxyde de sodium ; R NIEMEYER (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1257 ; 12.1907). — Le dosage du peroxyde de sodium par la mesure de l'oxygène qu'il peut dégager, donne d'après l'auteur des résultats trop élevés de 0,8 0/0 environ. Il est préférable de doser le peroxyde de sodium au moyen du permanganate en liqueur acide.

P. CARRÉ.

Sur le dosage de l'acide fluosilicique ; Samuel HONIG (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1207-1208 ; 12.1907). — L'acide fluosilicique a été dosé en présence d'autres acides minéraux en profitant de ce que cet acide exige 2 mol. d'alcali pour être neutralisé en présence du méthylorange et 6 mol. pour être neutralisé en présence de la phthaléine.

P. CARRÉ.

Sur la précipitation du fer en présence d'acide tartrique ; W. STRECKER (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1217 ; 12.1907). — La précipitation du fer en présence d'acide tartrique, qui ne peut se faire par l'ammoniaque, est complète lorsqu'on opère avec la soude à chaud et en liqueur diluée, s'il ne se trouve pas une trop grande quantité d'acide tartrique. La précipitation est encore totale pour des solutions qui renferment des poids égaux de fer et d'acide tartrique ; elle ne l'est plus pour une proportion plus élevée d'acide tartrique. Les essais tentés pour isoler le dérivé ferrique complexe qui se forme dans le cas de l'ammoniaque n'ont pas donné de produit défini.

P. CARRÉ.

Sur le dosage du manganèse par la méthode de Volhard simplifiée ; E. W. MAYER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1980-1981 ; 11.1907). — Le dosage volumétrique du manganèse au moyen

du permanganate (tel qu'on le fait ordinairement lorsqu'il faut opérer rapidement : dissolution dans un acide et titrage en présence d'oxyde de zinc) donne, pour une teneur peu élevée de Mn, des résultats aussi bons que lorsqu'on suit exactement le mode opératoire indiqué par Volhard. Lors du dosage des ferromanganèses à teneur élevée en Mn on obtient des résultats trop élevés (de 0,6 0/0 environ pour 75 0/0 Mn), par suite de la présence des produits carbonés qui proviennent de l'attaque de l'alliage. En corrigeant les analyses on obtient des résultats suffisamment approchés pour les besoins industriels.

P. CARRÉ.

Rapport sur l'analyse des minerais de zinc; Geo. C. STONE et W. Geo. WARING (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 262-269; 3.1907).

— La méthode recommandée est celle de Waring modifiée : attaque du minerai par un acide ou par fusion pour éliminer la silice; ébullition de la solution acide avec aluminium pour réduire le fer et précipiter le plomb, le cuivre, le cadmium et le bismuth; après neutralisation et acidification avec l'acide formique, précipitation par l'hydrogène sulfuré. Dans la solution initiale, le zinc doit être à l'état de sulfate.

L'analyse est terminée en pesant le zinc à l'état de pyrophosphate, ou en le dosant volumétriquement par le ferrocyanure (heptamolybdate d'ammonium comme indicateur).

O. BOUDOUARD.

Etude du dosage du zinc par la méthode au ferrocyanure; W. H. SEAMAN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 205-211; 2.1907).

— L'auteur a successivement étudié l'influence des divers composés en présence lors de l'emploi du ferrocyanure : acide chlorhydrique, chlorate de potasse, chlorure d'ammonium, sels métalliques, etc. Les conditions de température ont également varié. On trouvera au mémoire original de nombreux résultats numériques.

L'auteur estime que la méthode volumétrique donne des résultats plus exacts que la méthode pondérale qui fournit toujours des chiffres plus faibles.

O. BOUDOUARD.

Détermination du zinc présent comme carbonate et silicate dans les minerais; P. H. WALKER et H. SCHREIBER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 211-214; 2.1907). — Il résulte des expériences de l'auteur qu'en déterminant la silice par les procédés habituels et l'acide carbonique par décomposition du sel à 350-400° dans un courant d'air pur et sec, les quantités de zinc sous chacune des

deux formes peuvent être déterminées avec une erreur probablement inférieure à 3-4 0/0.

Essais faits sur des mélanges synthétiques :

Zinc total.....	24,56	39,04	28,10
Zinc comme silicate.....	16,34	32,55	5,14
Zinc comme carbonate....	6,44	5,66	24,18

O. BOUDOUARD.

Détermination de l'antimoine et de l'étain dans les alliages :
Wilson H. LOW (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 66-74; 1.1907). — La méthode consiste à déterminer directement l'antimoine et l'étain sur une portion de l'alliage sans séparer les autres éléments, puis à titrer l'antimoine et l'étain lorsqu'ils sont tous deux en solution. La méthode est également applicable si les deux métaux sont à l'état de sulfures. Deux solutions titrées suffisent : N/10 permanganate de potasse et N/10 iode. L'auteur décrit minutieusement le mode opératoire.

O. BOUDOUARD.

Sur le dosage du mercure par réduction de HgCl_2 à l'état de Hg_2Cl_2 ; A. KOLB et A. FELDHOFEN (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1977-1980; 11.1907). — Les auteurs ont recherché les conditions expérimentales qui permettent de précipiter quantitativement le bichlorure de mercure à l'état de calomel, au moyen de l'eau oxygénée. En solution acide, il n'y a pas de réduction ; en solution alcaline la réduction va jusqu'au Hg et cela plus facilement en présence de glycérine ; en solution neutre ou très légèrement acide on obtient Hg_2Cl_2 . En solution acétique et citrique la précipitation n'est pas quantitative. On obtient de bons résultats en solution tartrique additionnée de tartrate d'ammonium.

25 cc. d'une solution de HgCl_2 (0,1234 gr.) sont additionnés de 10 cc. HCl (2N) et 25 cc. d'acide tartrique à 10 0/0 ; on neutralise par l'ammoniaque concentrée (environ 3^{cc},8), on acidule faiblement par l'acide tartrique, puis on ajoute 10 cc. de perhydrol (H_2O_2 à 3 0/0), puis de temps en temps 5 cmc. de façon à ajouter 25 à 30 cmc. en 45 min. ; on chauffe encore 1/4 d'heure au bain-marie, on filtre et lave Hg_2Cl_2 ; ce dernier encore humide est mis en contact avec un excès d'iode N/10, qu'on titre ensuite à l'hyposulfite.

Par ce procédé, l'auteur dose encore le Hg en présence de As, Sb, Sn, Cd, Bi. On ne peut l'appliquer au dosage de Hg en présence de Cu et de Pb.

P. CARRÉ.

Sur l'addition d'indigo dans les titrages au méthylorange ; R. LUTHER (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1172 ; 11.1907). — L'addition d'indigo au méthylorange, déjà recommandée par plusieurs auteurs, pour augmenter la sensibilité de ce dernier indicateur, est particulièrement efficace en présence du gaz carbonique. La solution passe du violet au vert ou inversement. P. CARRÉ.

Sur le dosage de l'acide sulfurique concentré ; Ernest BUCHWALD (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1256 ; 12.1907). — L'auteur dose l'acide sulfurique en déterminant la quantité d'iode mis en liberté par cet acide dans la solution d'un mélange d'iodate et d'iodure de potassium. Il préfère cette méthode au dosage alcalimétrique direct, car il considère comme plus facile la préparation d'une liqueur titrée d'iode, que celle d'une liqueur alcaline.

P. CARRÉ.

Modification nécessaire de la méthode de Volhard pour la détermination des chlorures ; M. A. ROSANOFF et A. E. HILL (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 269-275 ; 3.1907). — La méthode consiste à acidifier la solution donnée avec de l'acide nitrique, ajouter un sel ferrique comme indicateur, précipiter le chlorure avec une quantité connue de nitrate d'argent, et sans filtrer le chlorure d'argent, à déterminer l'excès de nitrate d'argent par une solution titrée de sulfocyanate d'ammonium. Il ressort des expériences de l'auteur que si l'on ne veut pas s'exposer à des erreurs pouvant atteindre 3 0/0, il faut filtrer le chlorure d'argent avant de titrer par le sulfocyanate.

Avec les bromures et les iodures, la filtration du précipité n'est pas absolument nécessaire.

O. BOUDOUARD.

Dépôt électrolytique des alliages nickel-zinc ; E. P. SCHOCH et A. HIRSCH (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 314-321 ; 3.1907). — Le plomb fut employé comme cathode ; des essais furent faits avec cathodes fixes et cathodes rotatives. Les métaux étaient dissous à l'état de sulfates. Les résultats sont les suivants.

La proportion de zinc dans le dépôt est d'autant plus élevée qu'il y a plus de zinc dans l'électrolyte. Elle augmente également avec la densité de courant pour tendre asymptotiquement à un maximum. Le rapport du zinc au nickel dans l'alliage, estimé en équivalents, est de 4.5 à 14 fois leur rapport dans l'électrolyte, suivant la concentration de ce dernier.

O. BOUDOUARD.

Sur la vitesse de détermination électrolytique du zinc ; F. C. FRARY (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 2247-2250 ; 12.1907). — Le dépôt de 0^{sr},1 de zinc sur cathode en fil de nickel demande 30 min. avec un courant de 4,5 ampères, l'électrolyte (solution de SO⁴Zn) étant agité et additionné de 8 gr. NaOH. — 0^{sr},2 de zinc exigent 15 min. pour un courant de 4-5 amp. et 20 min. pour un courant de 1,5 amp.

P. CARRÉ.

Sur le dosage de l'acide tartrique en présence des acides malique et succinique ; J. V. FERENTZY (*Chem. Zeit.*, t. 34, p. 1118 ; 11.1907). — Pour doser l'acide tartrique en présence des acides malique et succinique, l'auteur profite de ce que le tartrate basique de magnésium est insoluble dans un mélange d'eau et d'alcool à parties égales, tandis que les sels correspondants des acides malique et succinique y sont solubles. La solution concentrée des trois acides est additionnée d'une quantité suffisante de mixture magnésienne et de 10 cc. d'ammoniaque ; on ajoute à la solution un volume égal d'alcool, on laisse reposer 12 heures ; on filtre, on calcine le précipité et pèse MgO. Le précipité renferme une molécule d'acide tartrique pour 2MgO.

P. CARRÉ.

Recherche des α - et β -naphtoquinones, des acides phtalonique et phtalique ; Maitland C. BOSWELL (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 230-236 ; 2.1907). — Pour l' α -naphtoquinone, on utilise l'action réductrice du chlorure stanneux, et la fin de la réaction est indiquée par l'emploi des réactions colorées caractéristiques de la quinone (phénylhydrazine et aniline). Pour la β -naphtoquinone, on la dissout dans l'éther et on ajoute du chlorure stanneux ; la fin de la réaction est marquée par la décoloration de la solution étherée primitivement vert sombre.

Pour l'acide phtalonique, on mesure le volume d'oxyde de carbone dégagé à chaud par action de l'acide sulfurique, ou bien on oxyde l'acide par une solution titrée de permanganate de potassium. Les deux méthodes sont également bonnes ; la deuxième permet d'opérer en présence d'acides phtalique, homophtalique et phtalidecarbonique. Pour l'acide phtalique, on le sépare par sublimation des acides homophtalique et phtalidecarbonique, et on le détermine par solution titrée alcaline.

L'auteur étudie enfin la réaction de la fluorescéine lorsqu'on la produit en présence de plus ou moins grandes quantités de chacun des composés précédemment étudiés.

O. BOUDOUARD.

Méthode aréométrique de détermination des graisses ; H. TIMPE (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1107-1108 ; 11.1907). — L'auteur effectue le dosage des corps gras dans le lait, en prenant les densités de la solution étherée de ces corps gras.

100 cc. de lait, mesurés à 15°, sont additionnés de 50 cc. SO_4H^2 concentré, en agitant ; puis de 50 cc. d'eau, après dissolution de la caséine. On laisse refroidir à 15° et on extrait avec 60 cc. d'éther absolu. La densité de la solution étherée à 15° fournit, avec une erreur maximum de ± 0.02 0/0, la quantité de corps gras. Nous reproduisons ci-dessous quelques valeurs du tableau nécessaire à cette détermination.

Poids spécifique de la solution étherée à 15°.	Corps gras 0/0.	Poids spécifique de la solution étherée à 15°.	Corps gras 0/0.
0,7230.	0,148	0,7420.	3,557
0,7250.	0,481	0,7440.	3,950
0,7260.	0,650	0,7460.	4,351
0,7280.	0,991	0,7480.	4,759
0,7300.	1,338	0,7500.	5,175
0,7320.	1,692	0,7520.	5,600
0,7340.	2,051	0,7540.	6,032
0,7360.	2,418	0,7560.	6,473
0,7380.	2,791	0,7580.	6,923
0,7400.	3,170		

Les valeurs intermédiaires peuvent être calculées par interpolation.

P. CARRÉ.

Sur l'analyse du beurre ; P. VIETH (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1215-1217, 1230-1231 ; 12.1907). — On admet généralement que l'indice de Reichert-Meisel ne doit pas descendre au-dessous de 25 pour un beurre non falsifié. L'auteur a trouvé des valeurs qui descendent jusqu'à 20-22 pour des beurres naturels, prélevés à la laiterie. Une petite diminution de l'indice Reichert-Meisel ne permet donc pas de conclure à la falsification du beurre, mais ne peut que confirmer d'autres méthodes analytiques.

P. CARRÉ.

Détermination de l'indice de saponification des huiles lubrifiantes contenant des graisses saponifiables ; Herman SCHREIBER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 74-75 ; 1.1907). — L'auteur emploie un mélange de potasse alcoolique demi normale et de benzène, et la réaction est terminée en une demi-heure. Les résultats obtenus sont très satisfaisants et concordent avec ceux donnés par les méthodes habituelles.

O. BOUDOUARD.

La réaction de Baudouin sur l'huile de sésame rance ; A. LAUFFS et J. HUISMANN (*Chem. Zeit.*, t. 34, p. 1023-1025 ; 10. 1907). — On sait que l'huile de sésame rance donne avec l'acide chlorhydrique concentré une coloration verte, puis gris violet, qui trouble la réaction de Baudouin. Les auteurs indiquent que cet inconvénient peut être évité en mélangeant l'huile à essayer, de son volume d'huile de semences de coton (1/2 cc. est agité avec 5 cc. HCl, D = 1.19, et 4 gouttes d'une solution alcoolique de furfural à 1 0/0). Les expériences effectuées leur font penser que les réactions de Baudouin et de Bishop sont dues à un même principe actif.

P. CARRÉ.

Emploi du sulfure de carbone dans la détermination de l'acide salicylique dans les vins ; W. L. DUBOIS (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 293-294 ; 3.1907). — Ce dissolvant est préférable à ceux généralement employés.

Dissolvant	Acide ajouté.	Acide retrouvé.
Benzène.....	10 mgr	0,4
Sulfure de carbone.....	10	9,5
Tétrachlorure de carbone.	10	3,5
Éther de pétrole 90 0/0... }	10	5,2
Éther ordinaire 10 0/0... }		

O. BOUDOUARD.

Sur la teneur du miel en matières minérales ; UTZ (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 2222-2225 ; 12.1907). — Le dosage des cendres, effectué sur un grand nombre de miels de différentes provenances, a fourni des nombres compris entre 0.013 et 0.703 0/0.

Les résultats d'analyse se trouveront dans le mémoire original.

P. CARRÉ.

Sur la recherche du sucre de canne dans les semences végétales ; E. SCHULZE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 404-411 ; 3.8. 1907). — Les semences décortiquées et pulvérisées finement sont dégraissées par l'éther, puis traitées par l'alcool absolu à 50-60°, et l'extrait obtenu est lentement évaporé à cette température. Le résidu dissous dans l'eau est débarrassé de la lécithine au moyen de l'éther. On évapore à nouveau et on fait un deuxième extrait alcoolique que l'on abandonne à cristallisation au-dessus de l'ac. sulfurique. Ce procédé est moins laborieux que la méthode à la strontiane autrefois employée par l'auteur, mais ne peut pas cependant remplacer cette méthode dans tous les cas. E. LAMBLING.

Essai de la terre à foulon pour le caramel dans le vinaigre; W. L. DUBOIS (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 75-77; 1.1907). — On sait que la terre à foulon est généralement employée pour déceler le caramel ajouté au vinaigre de cidre; l'auteur a fait de nombreux essais, et il résulte des nombres obtenus que cette méthode colorimétrique doit tout au plus être utilisée comme essai préliminaire; elle ne permet de conclure d'une façon sûre que si le vinaigre ne contient pas ou contient beaucoup de caramel.

O. BOUDOUARD.

Sur l'emploi du « nitron » pour le dosage des nitrates dans le sol et dans les plantes; Jakob LITZENDORFF (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 2209-2213; 12.1907). — Le dosage des nitrates dans le sol, par précipitation au moyen d'une solution à 10 0/0 d'acétate de « nitron » (diphényl-1.4-endanilodihydro-3.5-triazol), donne de bons résultats lorsque la teneur en nitrate n'est pas inférieure à 2-3 mgr. par 100 gr. de terre. Cette méthode, appliquée aux dosages des nitrates dans les plantes, donne en général des résultats trop élevés.

P. CARRÉ.

Une méthode expéditive pour la recherche du galactose et du lactose dans l'urine; R. BAUER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 158-166; 16.3.1907). — 100 cc. d'urine sont évaporés au B.-M. dans un vase de Bohême plat avec 20 cc. de NO^3H ($D=1.4$) jusqu'à réduction à 20 cc. A ce moment on aperçoit souvent un ppté blanc qui commence à se produire. On transvase alors dans un vase plus petit, on abandonne au froid, puis on étend d'eau, et on amène sur le filtre les cristaux d'ac. mucique qui se sont rassemblés. Ces cristaux lavés à l'eau froide, puis à l'alcool et à l'éther sont séchés et pesés; F. 213-215° pour ces cristaux et après recristallisation 217-225°. La méthode confond, bien entendu, le galactose et le lactose, mais la comparaison du pouvoir réducteur, du pouvoir rotatoire, du rendement en acide mucique peuvent fournir sur ce point des indications approchées. Malheureusement le rendement en acide mucique pour le galactose ajouté à l'urine varie entre 50 et 80 0/0.

E. LAMBLING.

Remarque à propos de la méthode de détermination du quotient CO^2 : N dans la réaction carbamique; M. SIEGFRIED (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 506; 3.8.1907). — Dans la détermination du quotient CO^2 : N pour les ac. aminés (*ibid.*, t. 50, p. 171) la présence de l'alcool introduit une cause d'erreur parce qu'ulté-

rieurement, au moment où l'on fait bouillir, il se précipite un peu de carbonate de chaux. Cette cause d'erreur fait sentir son influence quand on emploie plus de deux gouttes de sol. alcool. de phénolphthaléine. C'est pourquoi il faut employer une solution de phénolphthaléine dans de l'eau de chaux.

E. LAMBLING.

Sur la technique du dosage de l'ammoniaque et de l'urée dans l'urine ; K. SPIRO (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 481-483 ; 5.1907). — D'après Folin on peut en quelques heures à l'aide d'un courant d'air vigoureux chasser toute l'ammoniaque d'une urine préalablement alcalinisée (Folin, *Zeit. phys. Ch.*, t. 32, p. 1 et t. 37, p. 161). L'auteur a vérifié la réalité de ce fait, et il le fait servir au dosage de l'urée d'après le procédé de Mörner et Sjöqvist. L'urine, additionnée de baryte, est soumise à l'action du courant d'air, puis on ppte par l'alcool éthéré et on termine le dosage comme d'habitude.

E. LAMBLING.

Nouvelle contribution à la question de la vraie teneur moyenne en urée, de l'urine humaine ; F. LIPPICH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 219-224 ; 20.6.1907). — Polémique contre Moor. L'auteur apporte de nouvelles preuves tendant à établir que l'on peut sous la forme d'oxalate d'urée extraire de l'urine environ 95 0/0 de la quantité d'urée, dosée par le procédé Pflüger-Schöndorff, conséquemment que ce procédé, et en général les procédés actuels de dosage de l'urée, ne confondent pas, comme le prétend Moor, l'urée avec une substance très voisine, l'uréine, qui représenterait d'après Moor environ la moitié de l'urée fournie par les dosages habituels.

E. LAMBLING.

Sur l'analyse élémentaire de combinaisons protéiques phosphorées ; M. DENNSTEDT (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 181-183 ; 20.6.1907). — Erlandsen a rapporté qu'avec le procédé de Dennstedt il n'a pas réussi à brûler complètement des substances phosphorées comme les lécithines, parce qu'une partie du carbone reste englobée dans l'ac. phosphorique formé (*ibid.*, t. 52, p. 86). L'auteur recommande pour ces cas l'emploi de nacelles en porcelaine sans émail ; l'ac. phosphorique formé est alors absorbé par la masse poreuse de la nacelle et le charbon demeuré ainsi à nu est facilement brûlé par l'oxygène. Si la quantité de P est plus forte, cet artifice ne suffit plus. Il faut alors interrompre la combustion et poser la nacelle dans un vase en verre à fond plat, contenant assez de HCl étendu pour que l'acide baigne la nacelle sans pénétrer dans l'inté-

rieur de celle-ci. L'ac. phosphorique est ainsi dissous et extrait par HCl, et le charbon reste à nu. On remplace ensuite plusieurs fois l'acide par de l'eau, on sèche à 120°, on introduit la nacelle dans le tube à combustion maintenu fermé pendant tout ce temps et on continue l'opération.

E. LAMBLING.

Sur le dosage de la pepsine d'après Volhard ; S. KUETTNER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 63-90 ; 20.6.1907). — La conclusion de ce long travail est que d'après les chutes d'acidité déterminées suivant Volhard (*Münch. med. Wochenschr.*, 1903, n° 49. — Löhlein, *Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 7, p. 120), on ne peut pas, dans tous les cas, calculer la teneur en pepsine, ni en partant de la loi de Schütz-Borriessow, ni en s'appuyant sur une loi de proportionnalité directe. La question demeure donc ouverte.

E. LAMBLING.

CHIMIE BIOLOGIQUE

Quelques phénomènes observés dans la digestion peptique des caséines ; J. H. LONG (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 223-230 ; 2.1907). — Les caséines des laits de vache et de chèvre se ressemblent beaucoup ; le poids moléculaire de la première semble être légèrement inférieur à celui de la deuxième ; toutes deux donnent des sels similaires.

En présence de pepsine et d'acide chlorhydrique, la caséine de chèvre se transforme plus lentement que celle de vache et laisse finalement un résidu plus abondant de pseudonucléine. Pendant la digestion, la conductibilité électrique, les acidités libre et totale varient régulièrement ; les chiffres d'acidité sont plus bas avec la caséine de chèvre. Après une digestion prolongée et après séparation de la pseudo-nucléine, les résidus contiennent des poids variables d'acides aminés et de leurs sels. Il semble y avoir grande similitude entre les produits formés dans les deux cas.

La différence la plus grande entre les deux caséines réside dans les quantités de pseudonucléines.

O. BOUDOUARD.

Augmentation de poids dans l'hydrolyse de la caséine ; J. H. LONG (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 295-299 ; 3.1907). — L'augmentation de poids, due à l'eau et à l'acide chlorhydrique, est irrégu-

lière: les résultats varient avec la durée de la dessiccation à la fin de l'évaporation. Les sels produits sont relativement stables, et, par une action prolongée de la chaleur, il y a plus de danger de perdre de l'eau que de l'acide chlorhydrique. Quoiqu'il soit actuellement difficile de déterminer exactement le mécanisme des transformations de la caséine, il est évident que l'on se trouve bien en présence d'une hydrolyse complète et d'une formation de composés à fonction nettement acide.

O. BOUDOUARD.

De l'action de la pepsine et du ferment lab sur des solutions concentrées de produits de la digestion pepsique des protéiques (Réaction de A. Danilewski); D. LAWROW (Zeit. phys. Ch., t. 51, p. 1-32; 16.3.1907). — Pendant la digestion pepsique des protéiques ou leur décomposition par les acides ou les alcalis, apparaissent des substances dites *coaguloso-gènes*, c'est-à-dire qui ont la propriété de donner en présence de la pepsine ou du lab des précipités particuliers, les *coaguloses*. Ces substances coaguloso-gènes sont du type des albumoses ou de celui des acides aminés. La formation des coaguloses est plus facile avec des solutions plus concentrées de produits de la digestion. Une faible acidité au rouge Congo la facilite, la réaction alcaline l'empêche. Il se produit sous l'action de la pepsine et du lab une série de coaguloses, encore incomplètement isolées. Quelques substances coaguloso-gènes ne sont que peu modifiées dans leur composition élémentaire pendant leur passage à l'état de coaguloses. Celles-ci se distinguent surtout de la matière protéique primitive par la diminution de la teneur en azote. Par leurs réactions qualitatives quelques-unes d'entre elles se rapprochent des corps du type albumine, mais il n'est pas démontré qu'elles soient réellement des albumines. Par plusieurs traitements d'une solution de corps coaguloso-gènes par le lab ou la pepsine, on peut obtenir jusqu'à 50 0/0 de coaguloses. Cette formation de coaguloses représente vraisemblablement une action inverse du dédoublement hydrolytique.

E. LAMBLING.

Sur la matière organique de soutien du squelette des anthozoaires; C. Th. MÖRNER (Zeit. phys. Ch., t. 51, p. 33-63; 16.3.1907). — Le squelette des gorgonides, polypiers corticaux, contient régulièrement de l'iode (de 0,05 à 6,92 p. 100.) C'est *Gorgonia verucosa* et les espèces voisines (*G. Cavolini* et *graminea*) qui sont les plus riches. La présence simultanée du brome, découverte par l'auteur, rend suspects tous les dosages antérieurs. La quantité de brome est de 0,23 à 4,20 p. 100. Les espèces les plus riches sont

Primnoa, *Eunicea* et *Plexaura*. La teneur en chlore a été en général assez forte (1 à plusieurs dixièmes pour 100) et par là aussi les anciennes données deviennent suspectes. Tous ces haloïdes sont en combinaison organique dans le squelette. La teneur totale en $I + Br$ est apparue en général comme une caractéristique de l'espèce et assez indépendante de l'habitat. La teneur en S est si faible (en moyenne 1 p. 100) qu'on ne peut pas rapprocher cette substance de soutien (la gorgonine) de la kératine.

E. LAMBLING.

Recherches sur les substances analogues aux lécithines, contenues dans le myocarde et les muscles striés; A. ERLANDSEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 71-155; 16.3.1907). — Au cours d'un historique assez étendu, l'auteur montre que des travaux de Thudichum, dont on n'a pas en général tenu compte suffisamment, il ressort ce fait important que l'ancienne conception des lécithines doit être élargie. Ces composés rentrent dans le groupe des *phosphatides* (Thudichum) qui comprend les corps que voici :

1° Les *monamino-monophosphatides* ($N : P = 1 : 1$), représentés par les lécithines et les céphalines, sont les mieux connus et probablement les plus répandus dans l'organisme. La lécithine du muscle et du cœur de bœuf contient $C^{43}H^{80}NPO^3$, composition qui a été trouvée identique à celle de la lécithine du jaune d'œuf de poule. Contrairement à ce qui est admis d'ordinaire, les deux restes d'acides gras contenus dans la lécithine sont si pauvres en H, qu'ils appartiennent vraisemblablement, au moins en partie, à la série linoléique ou linolénique.

2° Les *monamino-diphosphatides* ($N : P = 1 : 2$) ne comptent actuellement qu'un représentant, la *cruorine* extraite par l'auteur du cœur de bœuf. Elle contient 2 radicaux d'ac. phosphorique, 3 restes d'ac. gras pauvres en H et un radical basique différent de la choline, et elle répond à $C^{74}H^{125}N^2P^2O^{21}$. Elle est insol. dans l'alcool, s'oxyde très facilement à l'air et donne avec les sels métalliques des combinaisons insolubles.

3° Les *diamono-monophosphatides* ($N : P = 2 : 1$) ne paraissent pas exister à l'état libre dans l'organisme; ils sont combinés à des mat. alb. Aussi n'est-ce qu'après traitement des tissus en poudre par l'alcool, et par conséquent coagulation des albumines, que ces phosphatides, rendus libres, peuvent être enlevés par l'éther. Le diamino-monophosphatide du cœur se combine avec 2 mol. de $CdCl^2$ et donne le composé $C^{40}H^{75}N^2PO^{12}$, 2 $CdCl^2$, lequel ne contient qu'un seul reste d'ac. gras. Cet acide ne diffère de ceux du

groupe précédent que par ce fait qu'il contient beaucoup plus de O. Ce phosphatide est donc un acide phosphoglycérique avec 1 reste d'acide et 2 radicaux basiques à 1 at. d'azote chacun. Ces bases sont, au moins en partie, différentes de la choline.

4° Les *diamino-diphosphatides* (N : P = 2 : 2) n'ont été étudiés que par Thudichum (*Die chem. Konstitution des Gehirns d. Menschen u. d. Tiere*, Tübingen, 1901.)

En ce qui concerne les méthodes, la lecture du mém. orig. est indispensable. Elles sont encore, au point de vue quantitatif, très incomplètes. Celle de Koch et Woods pour le dosage de la lécithine est à rejeter (*Journ. of biolog. Chem.*, t. 4, p. 203). La pptation par le chlorure de cadmium est infidèle, car elle n'est pas quantitative et le ppté contient des substances qui ne sont pas des phosphatides.

E. LAMBLING.

Les diastases glycolytiques dans l'organisme végétal; J. STOKLASA, A. ERNEST et K. CHOCENSKY (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 156-157; 16.3.1907). — La zymase et la lactacidase déjà signalées par les auteurs (*ibid.*, t. 50, fasc. 4 et 5) ont été trouvées encore dans un grand nombre d'autres plantes (plantules d'orge, de pois, de lupin). On les rencontre aussi dans le foie, le rein, le poumon, le pancréas, observations sur lesquelles les auteurs annoncent de nouvelles communications. F. LAMBLING.

Sur la résorption de l'albumine dans l'estomac du chien; S. SALASKIN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 167-181; 16.3.1907). — La résorption par l'estomac d'une partie des produits de la digestion pepsique admise par Tobler (*ibid.*, t. 45, p. 1) et par Lang (*Biochem. Zeitschr.*, t. 2, p. 225) a été niée par London et Sulima (*Zeit. phys. Ch.*, t. 49, p. 209) et par London de Polowzowa (*ibid.*, p. 229.) Par une critique très serrée de ces travaux, l'auteur montre que les résultats de Tobler et de Lang subsistent pleinement, tandis que les conclusions de London, obtenues par des méthodes de calculs inadmissibles, sont de nulle valeur.

E. LAMBLING.

Sur la question des diastases du pancréas; K. MAYS (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 182-184; 16.3.1907). — Polémique avec Vernon (Vernon, *Journ. of Physiol.*, t. 30, *Zeit. phys. Ch.*, t. 50, p. 440. — Mays, *ibid.*, t. 49, p. 127.)

E. LAMBLING.

Essais de digestion artificielle avec quelques aliments végétaux ; W. ROTHE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 185-200 ; 6.4.1907). — Divers aliments végétaux (farines d'orge, d'avoine, de riz, de haricots, de lentilles, etc.), sont traités à 40° pendant 80 minutes respectivement : 1° par 250 cc. d'eau ; 2° par 250 cc. de HCl à 0,05 — 0,1 p. 100 et à 0,2 p. 100 ; 3° par 200 cc. d'un suc gastrique d'égale acidité, puis on filtre et on détermine d'après Kjeldahl l'azote qui a été dissous. Les résultats obtenus ne se prêtent pas à un extrait.

E. LAMBLING.

Sur la présence, dans *Cortinellus edodes*, d'une diastase dédoublant l'acide nucléique ; P. KIKKOJI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 201-206 ; 6.4.1907). — Ce champignon, appelé aussi *Armillaria edodes*, et qui sert au Japon à l'alimentation, donne un suc d'expression dont le sulfate d'ammonium ppte une nucléase. En milieu neutre ou faiblement acide, celle-ci dédouble l'acide nucléique (de l'intestin grêle du bœuf) avec mise en liberté d'ac. phosphorique et de bases puriques.

E. LAMBLING.

Dédouplements diastasiques de dipeptides ; H. EULER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 213-225 ; 6.4.1907). — L'auteur a étudié la marche du dédoublement du glycolyl-glycolle en présence de l'érépsine (porc) en suivant les variations de la conductivité électrique.

E. LAMBLING.

Nouvelle contribution à la question de l'utilisation, dans l'organisme du chien, des produits d'une décomposition profonde de l'albumine ; E. ABDERHALDEN et B. OPPLER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 226-240 ; 6.4.1907). — Nos connaissances sur les produits d'hydrolyse des diverses mat. alb. ont conduit à admettre que ces substances ne peuvent servir à la construction des albumines propres à l'espèce qui les consomme qu'après avoir subi dans le tube digestif une décomposition assez profonde. Pour déterminer jusqu'où va cette décomposition, l'un des auteurs a nourri un chien avec une matière albuminoïde hydrolysée par la pepsine et la pancréatine, de telle sorte que le produit ne contenait plus guère que des acides aminés, accompagnés d'une quantité de polypeptides (abiurétiques) si petite qu'elle était sûrement insuffisante à elle seule pour entretenir l'équilibre azoté. Or, cet équilibre a été obtenu (Abderhalden et Rona, *ibid.*, t. 42, p. 528).

Toutefois la preuve absolue que ces produits ont réellement pu servir à une synthèse de mat. alb. ne serait fournie que si l'on

réussissait à obtenir avec ces produits, chez un animal en période de croissance, de rapides augmentations de poids. C'est l'expérience que les auteurs ont essayé de réaliser avec un jeune chien appartenant à une race à croissance rapide et qui ne recevait, outre de l'amidon, de la graisse, des sels et du petit lait (avec du fer), que de la caséine hydrolysée par du suc gastrique de chien pendant 4 semaines, puis pendant un peu plus de 8 mois avec du suc pancréatique. Trois mois avant la fin de l'expérience, on a encore ajouté 50 cc. de suc intestinal de chien pur. Le produit ainsi obtenu ne contenait que des acides aminés, avec des traces seulement de produits plus compliqués. L'expérience de nutrition a duré 45 jours interrompus par quelques jours de jeûne azoté à cause des accidents (diarrhée, inappétence) causée par l'uniformité et l'état physique de la ration. L'animal a beaucoup maigri, sans donner cependant à la fin de l'essai l'impression d'un organisme épuisé par l'inanition. De plus, la balance de l'azote, positive pendant une grande partie de l'expérience, est devenue négative aussitôt que l'on a supprimé la caséine digérée, pour redevenir positive sitôt que cette dernière était réintroduite dans la ration. On peut donc conclure provisoirement que cette albumine complètement hydrolysée a pu remplacer l'albumine ordinaire, et cette conclusion est confirmée par l'observation d'Abderhalden et Rona qui ont constaté qu'avec les mélanges artificiels d'ac. aminés ou avec le produit de l'hydrolyse de la caséine par les acides, l'équilibre azoté ne peut pas être obtenu. Quant à l'amaigrissement il s'explique par l'insuffisance générale de la ration, le manque de certains groupements (nucléine, glycocolle.) E. LAMBLING.

Sur le chimisme de la digestion dans l'organisme animal (VIII); E. S. LONDON (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 241-243; 6.4.1907). — Renseignements techniques relatifs à l'établissement de fistules pyloriques avec emploi de canules spéciales. E. LAMBLING.

Réactions diastasiques dans le suc d'expression de plantes grasses; ASTRIET et Hans EULER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 244-258; 6.4.1907). — Ce suc est le siège d'actions lipolytiques (beaucoup moins actives à la vérité que celles du résidu d'expression) et d'actions protéolytiques qui font diminuer l'albumine coagulable. Il s'y produit en outre CO_2 , en même temps que les hydrates de carbone réducteurs augmentent de quelques centièmes. E. LAMBLING.

Rectification; Wl. GULEWITSCH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 258-260; 6.4.1907). — Polémique avec Kutscher (*ibid.*, t. 50, p. 445).

E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comportent quelques polypeptides vis à vis du suc pancréatique; E. FISCHER et E. ABDERHALDEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 264-268; 20.4.1907). — Ces recherches, qui confirment et étendent de précédents résultats (*ibid.* t. 46, p. 52, 1905), ont montré que seuls sont hydrolysés par le suc pancréatique (suc de fistule, frais et actif) les peptides composés d'acides aminés qui se rencontrent dans la nature, à savoir la *d*-alanyl-*d*-alanine, la *d*-alanyl-*l*-leucine, la *l*-leucyl-*l*-leucine, l'acide *l*-leucyl-*d*-glutamique. Ne sont pas hydrolysés la *d*-alanyl-*l*-alanine, la *l*-alanyl-*d*-alanine, la *l*-leucyl-*d*-leucine, la *d*-leucyl-*l*-leucine, dont les acides aminés constituants ne sont pas tous naturels.

On peut d'après cette règle tirer des conclusions sur la structure de certains dipeptides. Ainsi la leucyl-leucine connue autrefois uniquement sous une forme racémique, n'est pas attaquée par le suc pancréatique. Comme on sait aujourd'hui que la *l*-leucyl-*l*-leucine est hydrolysée par ce suc, on est conduit à admettre que ce racémique est une combinaison de *l*-leucyl-*d*-leucine et de *d*-leucyl-*l*-leucine, conclusion vérifiée par des constatations chimiques qui seront publiées ailleurs. D'autres facteurs interviennent encore, outre la configuration optique, à savoir la structure des acides et l'ordre dans lequel ils sont associés, ainsi que les auteurs l'ont montré dans leur premier travail et qu'ils le confirment par le présent mémoire.

E. LAMBLING.

Nouvelle contribution à l'étude de l'assimilation de l'albume alimentaire dans l'organisme animal; E. ABDERHALDEN, C. FUNK et E. S. LONDON (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 269-293; 20.4.1907). — Abderhalden et Samuely (*ibid.*, t. 46, p. 193) ont montré que si après un jeûne prolongé on donne à un cheval de la gliadine, mat. alb. bien plus riche en ac. glutamique que les protéiques du sérum de cheval, ces derniers continuent à présenter la même teneur en acide glutamique, et ils considèrent ce résultat comme confirmant la théorie de la démolition profonde des protéiques par le tube digestif, suivie d'une reconstruction en protéiques propres à l'espèce considérée. Le lieu de cette reconstruction

pouvant être le foie, les auteurs ont repris cette expérience sur des chiens porteurs d'une fistule d'Eck, et recevant à certains moments de l'ovalbumine ou de la viande ou de la gliadine. Le sang de ces animaux, étudié à la réaction biologique (réaction des précipitines), a donné des résultats tout à fait négatifs. On n'y a pas trouvé non plus d'albumoses ou de produits d'une dégradation plus profonde des matières albuminoïdes. En ce qui concerne enfin la teneur en ac. glutamique, les résultats ont été les suivants : 1° ovalbumine 8 à 9; viande 10.5; gliadine 36-37 p. 100; 2° albumines du plasma chez le chien à l'ovalbumine, à la viande et à la gliadine respectivement 14.7, 14.8 et 15.5 p. 100; 3° albumines des globules respectivement 14.8, 14.5 et 15.9 p. 100 (en chlorhydrate d'ac. glutamique crist. pur). La composition de l'albumine ingérée n'a donc eu aucune influence sur celle des albumines du sang et l'on est donc conduit à cette conclusion provisoire, à savoir que c'est dans la paroi intestinale, et non dans le foie, que s'opérerait la reconstruction des protéiques démolis par l'acte digestif.

E. LAMBLING.

L'emploi de polypeptides optiquement actifs pour l'essai de l'activité des diastases protéolytiques; E. ABDERHALDEN et A. H. KOELKER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 294-310; 20.4.1907). — En suivant au polarimètre la variation de la déviation des polypeptides actifs dissous dans des liquides diastasiques, on a un excellent moyen pour l'étude de l'activité des diastases protéolytiques. La *d*-alanyl-*d*-alanine se prête très bien à ces recherches, car ce polypeptide a un pouvoir rotatoire prononcé, tandis que celui de la *d*-alanine est médiocre. La *d*-alanyl-*l*-leucine est moins commode, parceque la *l*-leucine dévie assez fortement et qu'elle cristallise quelquefois. Ces expériences ont montré que le suc pancréatique n'attaque que très médiocrement la *d*-alanyl-*d*-alanine pendant les 48 premières heures, qu'avec le suc intestinal l'attaque est plus rapide (dans une expérience la déviation est tombée en 8 h. à 37° de — 1°,38 à 1°,01), enfin qu'elle est très énergique avec le suc d'expression de la levure (dans une exp. la déviation initiale de 1°,23 est tombée après 7 minutes à 1°,09 après 26 m. à 0°,46, après 42 m. à 0°,0 et après 50 m. à + 0°,10). On pourra donc par cette méthode comparer entre elles les diverses diastases protéolytiques et étudier leur puissance bien plus exactement qu'avec le procédé de Mett. Pour la préparation des deux polypeptides, voy. le mém. original (Cf E. Fischer et E. Abderhalden, *ibid.*, t. 46, p. 52).

E. LAMBLING.

Etudes sur les réserves en acides aminés chez diverses espèces animales; E. ABDERHALDEN, A. GIGON et E. STRAUSS (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 311-322; 20.4.1907). — Les auteurs ont déterminé la quantité de glyocolle et d'ac. glutamique que l'on peut retirer de l'organisme entier d'animaux recevant habituellement une alimentation très différente. Ils ont trouvé pour le glyocolle chez trois chats 3,34, 2.97 et 3.27; chez deux lapins 2.33 et 3.27; chez une poule 3.15 grammes par 100 gr. de matières protéiques; pour l'acide glutamique 12.45, 13.97 et 12.77 chez les chats, 14.41 et 13.97 chez les lapins et 12.02 chez la poule. Pour les considérations théoriques qui ont inspiré ce travail, voy. le mém. original.

E. LAMBLING.

Etudes sur la décomposition d'acides aminés racémiques dans l'organisme du chien sous diverses conditions; E. ABDERHALDEN et A. SCHITTENHELM (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 323-333; 20.4.1907). — Les auteurs se sont proposé de rechercher chez le chien si la destruction des acides aminés qui composent un racémique se fait également bien quand ces acides sont donnés sous la forme racémique ou au contraire isolément. L'expérience a montré d'abord que la majeure partie du surcroît d'azote apporté par l'acide ingéré apparaît dans les urines déjà le jour même. L'urée augmente en même temps, mais il n'y a pas parallélisme exact, et c'est quand ce parallélisme manque le plus nettement que l'on observe une excrétion d'ac. aminé inaltéré par l'urine. La *D*-alanine est plus facilement détruite que la *L*-alanine qui ne se rencontre pas dans la molécule protéique. Cependant cette dernière est aussi détruite en partie, qu'elle soit d'ailleurs libre ou combinée au produit droit. Les auteurs ont recherché aussi, mais sans pouvoir obtenir de résultats nets, si ce pouvoir de destruction est modifié quand on trouble les phénomènes de désassimilation par l'ingestion de produits thyroïdiens.

E. LAMBLING.

Sur la dégradation de quelques polypeptides par les globules sanguins du cheval; E. ABDERHALDEN et H. DEETJEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 334-341; 20.4.1907). — Des globules rouges de sang de cheval, débarrassés des globules blancs, des plaquettes sanguines et du plasma par des centrifugations répétées avec de l'eau salée dédoublent à 37° les peptides que voici : *D*-*l*-alanyl-glyocolle, glycollyl-*L*-tyrosine, *D*-*L*-alanyl-glycollyl-glyocolle, glycollyl-*D*-*L*-leucine. Le plasma qui a pu échapper aux lavages n'est sûrement pas entré en ligne de compte, car

Oppler a montré que le sérum et le plasma ne dédoublent pas ces peptides, bien qu'ils atteignent le *d-l-leucyl-glycocolyl-glycocolle*. Ce résultat indique que ces diastases des polypeptides sont différentes et qu'il en existe sans doute toute une série qui interviennent successivement à des niveaux différents de la simplification des protéiques. Après avoir rappelé toute une série d'expériences d'Abderhalden et de ses collaborateurs sur le dédoublement des peptides par les diastases digestives et par celles des tissus, les auteurs montrent qu'il conviendra sans doute de distinguer les diastases *protéolytiques* qui attaquent les albumines, des diastases *peptolytiques* qui dédoublent les polypeptides.

E. LAMBLING.

Nouvelles recherches sur la digestion normale des albumines dans le tube digestif du chien (II); E. ABDERHALDEN, L. BAUMANN et E. S. LONDON (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 384-390; 20.4.1907). — D'un précédent travail (E. Abderhalden, K. Kautsch et E. S. London, *ibid.*, t. 48, p. 549) il ressort qu'au cours de la digestion de la viande chez le chien, l'estomac ne contient que des traces d'ac. aminés que l'on doit vraisemblablement expliquer par un reflux, dans l'estomac, de produits du travail pancréatique, mais ces acides se rencontrent dans toutes les portions de l'intestin, jusqu'au cœcum. Les auteurs ont repris ce travail avec l'ovalbumine en se servant comme précédemment des chiens à fistules de London, et ils sont arrivés à des résultats identiques. De plus la réaction du biuret a persisté jusqu'au cœcum.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de la cystine des calculs urinaires; E. ABDERHALDEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 391-393; 20.4.1907). — E. Fischer et M. Suzuki (*ibid.*, t. 45, p. 405) ont comparé récemment la cystine extraite des cheveux et celle d'un calcul urinaire et ils ont conclu à l'identité des deux corps.

L'auteur a refait la même comparaison avec trois échantillons de cystine provenant de trois calculs et il considère aussi cette identité comme infiniment vraisemblable.

E. LAMBLING.

La dégradation de la gliadine par le bacillus mesentericus vulgatus; E. ABDERHALDEN et O. EMMERLING (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 394-396; 20.4.1907), — On sait que des représentants du groupe du bacillus mesentericus prennent part à cette altération spéciale de la farine qui donne le pain dit flant, et les

auteurs se sont proposé d'étudier l'action du bacillus mesentericus vulgatus sur l'un des constituants protéiques de la farine, la gliadine, dont la composition en ac. aminés est connue. Après six semaines de culture à 37°, la gliadine employée était complètement liquéfiée et on a isolé, comme produit de dégradation, des acides gras volatils, du glycocolle, de l'alanine, de la leucine, de l'ac. glutamique et probablement de la proline. E. LAMBLING.

Les acides monaminés de l'oxyhémoglobine cristallisée du sang de chien ; E. ABDERHALDEN et L. BAUMANN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 397-403; 20.4.1907). — En admettant que l'oxyhémoglobine de chien contienne 4.2 p. 100 d'hématine, 100 gr. de globine ont donné : glycocolle, traces; alanine 3.0; valine 1.0; leucine 17.5; proline 4.5; ac. aspartique 2.5; ac. glutamique 1.2; phénylalanine 5.0. Il est possible que ce glycocolle provienne d'impuretés. Ces résultats se rapprochent beaucoup de ceux qu'a donnés la globine de cheval (E. Abderhalden, *ibid.*, t. 38, p. 484).

E. LAMBLING.

Les acides monaminés de la « syntonine » de la viande de bœuf ; E. ABDERHALDEN et T. SARAKI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 404-408; 20.4.1907). — 100 gr. de syntonine sèche et exempte de cendres ont donné : glycocolle 0.5; alanine 4.0; valine 0.9; leucine 7.8; proline 3.3; ac. aspartique 0.5; ac. glutamique 13.6; phénylalanine 2.5; tyrosine 2^{gr},2.

E. LAMBLING.

Sur le dédoublement de l'albumine alimentaire dans l'intestin ; O. COHNHEIN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 415-424; 20.4.1907). — Dans un précédent travail (*ibid.*, t. 49, p. 64), l'auteur s'est efforcé de démontrer que l'action combinée de la pepsine et de l'érepsine décompose les protéiques aussi profondément que le font les acides minéraux, et il a repris cette question avec une technique perfectionnée. Un chien porteur d'une fistule duodénale reçoit une grande quantité de viande, et le contenu stomacal est chaque fois recueilli par la fistule. On sépare alors par centrifugation les parties solubilisées, et le liquide filtré est divisé en deux parties. La première, débarrassée par ébullition de l'albumine coagulable, est hydrolysée avec SO_4H_2 à 33 0/0; la seconde est mise à digérer avec de l'érepsine (extrait intestinal), et l'on constate finalement que l'une et l'autre contiennent la même quantité d'arginine libre, nouvelle preuve, d'après l'auteur, que l'érepsine a poussé la dégradation aussi loin que les acides forts.

E. LAMBLING.

Les acides monaminés de l'albumine du lait de vache ; E. ABDERHALDEN et H. PRIBRAM (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 409-414 ; 20.4.1907). — La lactalbumine qui a servi à cette étude ne contenait pas trace de P ; elle était donc exempte de caséine. Elle ne contenait pas non plus très vraisemblablement de lactoglobuline, car toutes les globulines ont jusqu'à présent fourni du glycocolle, et l'échantillon de lactalbumine en question n'en a pas donné, tandis que d'autres échantillons, sans doute moins bien purifiés, en contenaient. Cette lactalbumine a fourni pour 100 gr. de produit sec et exempt de cendres : alanine 2.5 ; valine 0.9 ; leucine 19.4 ; proline 4.0 ; ac. aspartique 1.0 ; ac. glutamique 10.1 ; phénylalanine 2.4 ; tyrosine 0.85.

E. LAMBLING.

Dérivés pyrimidiques à partir des bases puriques ; R. BURIAN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 438-456 ; 29.5.1907). — Pour préparer des bases pyrimidiques à partir des acides nucléiques, on traite ces derniers par de l'acide sulfurique à 25-30 0/0 à l'autoclave à 150°, ou bien on les fait bouillir pendant longtemps avec de l'acide à 30-50 0/0. Dans ces conditions les bases puriques sont décomposées en même temps que les hydrates de carbone formés par l'hydrolyse des ac. nucléiques, et il est possible que des bases pyrimidiques sortent dans ces conditions des bases puriques. De fait, en chauffant avec SO^4H^2 des mélanges d'adénine ou de guanine avec du glucose, l'auteur a obtenu des corps pyrimidiques et sans doute une amino-pyrimidine, une isocytosine et une oxypyrimidine. La question de savoir si les ac. nucléiques contiennent notamment un groupe cytosine préformé demeure donc ouverte. Polémique sur ce point avec Steudel qui n'admet pas que la cytosine provienne des bases puriques (*ibid.*, t. 42, p. 165 ; t. 43, p. 402 ; t. 46, p. 332).

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude du pigment sanguin (VII) ; L. MARCHLEWSKI et St. MOSTOWSKI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 464-467 ; 29.5.1907). — En dissolvant de l'hémopyrrol dans SO^4H^2 étendu, puis épuisant par l'éther, Küster a été conduit à considérer ce corps comme un mélange d'au moins deux bases. Mais les auteurs s'efforcent de démontrer que l'hémopyrrol subit dans ces conditions, comme le pyrrol et beaucoup de corps pyroliques, une polymérisation, dont le degré dépend de la quantité d'acide employée.

E. LAMBLING.

Sur le chimisme de la digestion dans l'organisme animal (IX) ; E. S. LONDON (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 468-471 ; 29.5.1907). — Description détaillée de la manière dont l'auteur pratique la fistule d'Eck et des instruments employés. Tandis que la mortalité était auparavant d'au moins 50 0/0, l'auteur a pu opérer par son procédé 10 chiens dans l'espace de quelques mois sans en perdre un seul. La fistule d'Eck, qui permet l'étude de tant de problèmes de chimie biologique, devient donc par là d'un abord plus facile.

E. LAMBLING.

L'origine de l'acide urique du sang dans la goutte ; B. BLOCH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 472-477 ; 29.5.1907). — On s'est proposé de rechercher si l'ac. urique que le sang du gouteux contient en excès au moment de l'accès est d'origine exogène (aliments) ou endogènes (tissus). On a donc fait une saignée de 200 gr. à un gouteux qui recevait une alimentation riche en purines et qui venait d'avoir un accès, et l'on a isolé de ce sang 9^{mg},7 d'ac. urique cristallisé pur. On a donné ensuite pendant deux mois des rations pauvres en purines et on a constaté par une nouvelle saignée que 200 cc. de sang renferment cette fois 8^{mg},9 d'acide urique, soit donc à peu près autant qu'après une alimentation riche en purines.

Sur ce même malade, recevant toujours une alimentation pauvre en purines, l'auteur a suivi pendant 20 jours l'excrétion de l'acide urique et il a constaté : 1° qu'après ingestion de 190 gr. de thymus et de 100 gr. de viande, le maximum de l'excrétion urique provoqué par ces aliments, au lieu de tomber sur le jour même de l'ingestion, ne s'est manifesté qu'au troisième jour ; 2° que l'acide urique étant ensuite redescendu au seuil qui caractérise l'alimentation pauvre en purine, est remonté deux fois très nettement (de 0^{gr},28 à 0^{gr},42 et à 0^{gr},395) et chaque fois le jour d'un accès de goutte. Chez ce même malade Reach (*Münch. med. Wochenschr.*, 1902) avait déjà constaté une rétention d'ac. urique et l'apparition d'un accès de goutte à la suite de l'ingestion de pancréas.

Il semble donc bien que dans la goutte, il y a trouble à la fois dans la physiologie de l'ac. exogène et dans celle de l'acide endogène.

E. LAMBLING.

L'action du suc pancréatique sur l'hémolysine du venin de cobra et ses combinaisons avec l'antitoxine et la lécithine ; Y. TERUUCHI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 478-487 ; 29.5.1907). — Le suc pancréatique de chien, activé par du suc intestinal, détruit la cobra-hémolysine, ainsi que l'antivénine (du sérum de cheval an-

tivenineux de Calmette), mais il n'agit pas sur le mélange de venin de cobra et de lécithine, abandonné d'abord à lui-même pendant quelque temps. Dans un mélange de venin de cobra et d'antitoxine, le suc pancréatique remet en liberté une partie de la toxine. Après la combinaison du mélange toxine-antitoxine avec la lécithine, il semble que la mise en liberté de la toxine par le suc pancréatique n'a plus lieu.

E. LAMBLING.

Sur la digestion de l'ovalbumine crue par la papaïne ; F. SACHS (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 488-505 ; 29.5.1907). — Le point de départ de ce travail est la remarquable observation que voici de Delezenne, Mouton et Pozerski (*Soc. de biol.*, 1906, p. 68 et 309). — Si l'on ajoute à des sol. d'ovalbumine ou à du sérum de mouton des sol. de papaïne Merck, et que l'on mesure par des méthodes autres que la coagulation à chaud (l'ac. trichloracétique par ex.) la quantité d'albumine non digérée, on constate qu'après 4 heures et même après 7 jours (Jonescu, *Bioch. Zeitschr.*, t. 2, p. 177), il n'y a pas eu digestion, mais que si l'on chauffe jusqu'à l'ébullition le liquide acidifié, il se produit, pendant le court espace de temps que dure cette chauffe avant la destruction de la diastase, une digestion brusque de l'albumine, et que la quantité de produit digéré est d'autant plus grande que le contact préalable de la papaïne avec le liquide albumineux a duré moins longtemps. C'est ce dernier phénomène, la réaction de la papaïne avec le liquide albumineux que l'auteur a étudié. Le fait principal qu'il signale, c'est que par une addition *préalable* de HCl, on peut conserver au mélange de papaïne et de liquide albumineux sa force diastasique primitive, tandis qu'une addition *ultérieure* de cet acide arrête simplement le phénomène d'affaiblissement, mais ne restitue pas le pouvoir diastasique primitif. Une solution de papaïne à 2 0/0, chauffée à 83° pendant 20 m., ne perd que peu de sa force, mais un seul chauffage à 95° détruit complètement la diastase. Contrairement à ce qui se passe pour la digestion par la papaïne à froid, la digestion brusque à chaud est bien plus favorisée par la réaction alcaline ou neutre que par la réaction acide.

E. LAMBLING.

Sur le mode d'assimilation des élastines albumoses ; L. BORCHARDT (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 506-518 ; 29.5.1907). — *Contribution à l'étude des destinées des matières albuminoïdes dans le sang.* L'auteur s'est proposé de réaliser une expérience proposée pour la première fois par Neumeister et qui consisterait à introduire dans l'organisme une mat. alb. « marquée », c'est-

à-dire que l'on pourrait reconnaître par une réaction spéciale et suivre ainsi à travers les tissus. Il a choisi une élastine-albumose (hémi-élastine) que l'on peut reconnaître encore à la dilution de 1.2500 à la propriété qu'elle possède d'être pptée à l'ébullition et de se redissoudre par le refroidissement. Il a donc introduit ce produit dans l'organisme du chat et du chien tantôt par *per os* (voie entérique), tantôt par injection intraveineuse (voie parentérique), et il a constaté : 1° que l'hémi-élastine injectée dans les veines se trouve encore 3 heures après l'injection dans le sang et dans les organes, et principalement dans la paroi de l'intestin grêle ; 2° que l'hémi-élastine introduite avec les aliments existe à l'état de traces dans le sang et dans quelques organes au moment du maximum de la digestion. Ce résultat démontre en même temps la présence, dans le sang, d'albumoses provenant des aliments.

E. LAMBLING.

Le pouvoir du triage de l'estomac, récemment affirmé à nouveau, étudié à la lumière d'expériences comparatives sur l'activité mécanique et le pouvoir de résorption de cet organe pendant la digestion ; A. SCHEUNERT (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 519-544 ; 29.5.1907). — L'auteur s'élève contre la théorie de London (London et Sulima, *ibid.*, t. 46, p. 209 ; London et Polowzowa, *ibid.*, t. 49, p. 328) qui soutient : 1° que l'estomac n'a aucun pouvoir de résorption ; 2° qu'il retient les matériaux qu'il est en mesure de digérer, qu'il élimine, au contraire, tout de suite vers l'intestin ceux qu'il ne peut pas attaquer. De l'analyse de contenus stomacaux recueillis en liant l'organe aux deux extrémités aussitôt après la mort de l'animal (chien, cheval), l'auteur conclut, au contraire : 1° que l'estomac est le siège d'une résorption active ; 2° que cette résorption a pour effet d'accumuler dans une certaine mesure dans l'estomac les produits non attaques par le suc gastrique ; 3° que le pouvoir de triage mécanique que London attribue à l'estomac n'existe pas.

E. LAMBLING.

Sur la précipitation de la caséine et de la paracaséine par le sel marin ; S. SCHMIDT-NIELSEN (*Beit. chem. Phys. u. Path.*, t. 9, p. 311-321 ; 4.1907). — Des sol. neutres et tout à fait pures de caséinate et de paracaséinate de sodium (à 2 0/0) ne sont pas ppt. par saturation avec du sel marin *pur*, mais bien par le sel *ordinaire*, contenant à peu près 0.4 0/0 de Ca et 0.05 0/0 de Mg. La pptation est complète. Il faut pour cela la présence d'un excès de

sel alcalino-terreux, mais la quantité de sel nécessaire n'a pas pu encore être déterminée exactement. Il faut pour la caséïne à peu près 6,5 0/0 de son poids, et pour la paracéïne à peu près 3 0/0 de son poids de Ca. Les ions Ca peuvent être remplacés par les ions Ba et Mg, mais à condition que leur nombre soit à peu près trois fois plus fort que celui des ions Ca. (Rappelons que l'école de Hammarsten, adoptant la nomenclature de Schulze et Röse, appelle paracéïne, la caséïne coagulée par le lab, tandis qu'en France on appelle souvent ainsi la mat. alb qui reste en dissolution après la coagulation labique).

E. LAMBLING.

Les relations de l'albumine du petit lait avec la coagulation labique (formation de la paracéïne) ; S. SCHMIDT-NIELSEN (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 322-332 ; 4. 1907). — La production de l'albumine du petit lait (*Molkenweiß* de Hammarsten) pendant l'action du lab est un phénomène lié à celui de la transformation de la caséïne (caséïne coagulée par le lab.). La quantité maximum d'albumine du petit lait qui se forme est d'environ 4 0/0 (de l'azote total de la caséïne) et elle est indépendante de celle du lab employé. Cette albumine du petit lait n'est pas certainement une impureté de la caséïne employée, car on l'obtient quelle que soit la méthode (pptation par les acides ou par les sels) employée pour préparer la caséïne. Elle est certainement un produit du dédoublement de la caséïne ou du mélange de protéiques que représente peut-être la caséïne.

A côté de la chymosine (c'est-à-dire de la diastase qui produit la paracéïne et l'albumine du petit lait), la muqueuse de l'estomac de veau et les présures commerciales contiennent encore une *protéase*, qui modifie ultérieurement la paracéïne formée.

E. LAMBLING.

Recherches sur les dépenses de matières et d'énergie et sur la marche de la désassimilation sous l'influence d'une alimentation variable chez le chien ; W. FALTA, F. GROTE et R. STAHELIN (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 333-385 ; 4. 1907). — A l'aide du grand appareil à respiration de Jaquet, les auteurs ont déterminé chez le chien O^2 , CO^2 et H^2O , en même temps qu'ils dosaient d'autre part N , NH^3 et P^2O^5 , afin de mesurer l'« énergie dynamique spécifique » des diverses mat. alb. dans le sens de Rubner (*Die Gesetze des Energieverbrauchs bei der Ernährung*, Leipzig, 1902). Cette énergie a été trouvée, en général, un peu au-dessous de la valeur donnée par Rubner, soit égale à

15-18 0/0 au lieu de 21 0/0 de l'apport. L'expérience a porté sur la viande de cheval, la caséine et la gluten-caséine, qui ont donné sensiblement le même résultat quant à l'énergie dynamique spécifique. La caséine hydrolysée par digestion pancréatique jusqu'à disparition de la réaction du biuret s'est à peu de chose près comportée comme la caséine intacte, non seulement au point de vue de l'énergie dynamique spécifique, mais encore quant à l'effet utile physiologique (les auteurs appellent ainsi la quantité de chaleur que l'aliment en question a fourni dans l'organisme, déduction faite des déchets par l'urine et les fèces). En ce qui concerne la marche de la désassimilation des protéiques, on a constaté après ingestion d'albuinines, que l'excrétion de N est encore très forte à un moment où les échanges respiratoires sont déjà redescendus à peu près ou même complètement au niveau qui correspond à l'état de jeûne. Pour la discussion de ce résultat, voy. le mém. original.

E. LAMBLING.

Détermination des matériaux non dialysables de l'urine; K. SASAKI (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 386-392; 4. 1907). — Après avoir rappelé les résultats du premier travail fait sur cette question sous la direction de A. Gautier (M^{me} Eliacheff, *Soc. de Biol.*, t. 7, 1891), l'auteur rapporte ceux qu'il a obtenus en se servant comme tube dialyseur de la membrane transparente qui tapisse les internœuds des roseaux (*Phragmitis communis*) (Cf. Philipson, *Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 1, p. 80). La quantité de substances non dialysables obtenues par ce procédé s'est élevée pour l'urine normale à quelques décigrammes (0^{sr},2-0^{sr},7) et pour une urine fébrile à 2 gr. par litre. Une dialyse de 24 à 36 heures suffit en général. Parmi ces substances on a pu caractériser les ac. chondroïtine-sulfurique et nucléique. L'ac. oxyprotéique est au contraire dialysable. La toxicité de ces corps non dialysables n'a pas été aussi forte que dans les expériences de M^{me} Eliacheff.

E. LAMBLING.

Recherches quantitatives sur l'excrétion de l'acide chondroïtine-sulfurique; Ch. PONS (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 393-400; 4. 1907). — La présence constante de cet acide dans le cartilage, les parois artérielles, le rein, les organes en voie de dégénérescence amyloïde, montre qu'il serait intéressant de suivre les mouvements de ce composé dans l'organisme. L'auteur a dosé ce corps dans l'urine en mettant à profit : 1° son caractère de corps non dialysable; 2° ses propriétés d'éther sulfurique sapo-

nifiable par l'ébullition avec les acides. La dialyse élimine tous les autres éthéro-sulfates (phénylsulfates, etc...) qui pourraient fausser le dosage. On a trouvé ainsi que l'urine des 24 heures contient une quantité d'ac. chondroïdine-sulfurique (exprimé en S) très voisine de $0^{\text{sr}},005$, soit donc en acide environ $0^{\text{sr}},08-0^{\text{sr}},09$. Le chien et le lapin en éliminent un peu plus par unité de poids. Injecté dans les veines à l'état de sel de soude, il est éliminé en partie par les urines. Ingré, il produit une légère augmentation de la quantité rencontrée normalement. Pour la recherche de cet acide, l'auteur recommande la réaction de Mœrner (pptation de la gélatine par l'ac. chondroïtine-sulfurique en milieu acétique).

E. LAMBLING.

La teneur de l'urine de femmes en substances non dialysables à l'état naturel et pathologique; M. SAVARÉ (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 401-407; 4.1907). — Mme Éliacheff (*Soc. de Biol.*, t. 3, 1891) et Saraki (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 386), ayant trouvé l'urine fébrile plus riche en substances non dialysables que l'urine normale, l'auteur a étudié ce point de vue l'urine des femmes enceintes, laquelle s'est comportée à peu près comme l'urine normale, et celle des femmes atteintes de néphrite ou d'éclampsie. Chez les premières, l'urine contenait en moyenne pour 24 heures $0^{\text{sr}},75$ de substances non dialysables, chez les éclampsiques de $3^{\text{sr}},25$ à $6^{\text{sr}},97$ contre $0^{\text{sr}},44$ à l'état normal. Chez le chien des alternatives de jeûne et d'alimentation ont été sans influence sur la quantité de substances non dialysables contenues dans l'urine.

E. LAMBLING.

Recherches sur les mouvements du glycogène dans le foie du lapin; I. BANG, M. LJUNGDAHL et V. BOHM (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 408-430; 4.1907). — Les foies ont été extraits rapidement de l'animal en état de narcose éthérée, puis débarrassés de sang par lavage et enfin abandonnés à l'autolyse pendant 4 heures. Un dosage de glycogène avant et après cette autolyse renseignait sur la quantité de glycogène disparue, et celle-ci était prise comme mesure de la puissance diastasique de l'organe. Pour le détail des résultats et leur interprétation, voy. le mémoire original.

E. LAMBLING.

Sur les relations des lipoides avec l'hémolyse par les sérums; F. DAUTWITZ et K. LANDSTEINER (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 431-452; 5.1907).

E. LAMBLING.

Sur les conditions physico-chimiques et sur la sécrétion urinaire chez les poules ; G. d'ERRICO (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 453-469 ; 5.1907). — L'abaissement du point de congélation du sang est compris chez la poule entre $\Delta = 0^{\circ},610$ et $\Delta = 0^{\circ},620$ et la conductivité électrique du sérum de ce sang oscille entre $K = 135 \times 10^{-4}$ et $K = 157 \times 10^{-4}$. Ces deux constantes sont donc sensiblement plus élevées que chez les mammifères. Pour l'urine de poule Δ est à peine plus élevé que pour le sang, tandis que K est beaucoup plus fort et compris entre 219×10^{-4} et 260×10^{-4} .

Tandis que chez les mammifères il est très difficile d'obtenir, par injection intra-vasculaire de sol. hypotoniques, un abaissement sensible de la pression osmotique du sang, au contraire chez la poule, l'introduction de sol. de NaCl à 2-4 p. 1000 diminuent la valeur de $0^{\circ},06$ à $0^{\circ},04$ en même temps que K tombe à 105×10^{-4} . Les injections intra-vasculaires de solutions hypertoniques sont en général très mal supportées par la poule qui succombe souvent à cette intervention, et l'auteur examine ici par quels mécanismes (intervention du rein, de l'intestin) s'opère chez cette espèce animale la résistance de l'organisme à l'hypertonie du sang. Peut-être existe-t-il encore d'autres modes de résistance, analogue à celui que Jappelli a trouvé du côté du tissu musculaire chez les mammifères (*Arch. internat. de Physiol.*, t. 4, p. 369). E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comportent dans l'organisme les phénylalcylamines et les bases ammoniées phénylalcylées ; H. HILDEBRANDT (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 9, p. 470-480 ; 5.1907). — L'auteur a étudié sur le lapin, et accessoirement sur la grenouille, la toxicité et les destinées dans l'organisme des composés que voici : 1° *Amines phénylalcylées* : diméthyl-p.-toluidine, diméthyl-o.-toluidine, ac. diméthylantranilique, diméthylaniline, oxydiméthylaniline, p.-monobromo-diméthylaniline ; 2° *Bases ammoniées* : bromure de triméthylbenzylammonium, de tetréthyl- et de tétrapropylammonium, iodure de triméthylphénylammonium, bromure de diméthyl-phényl-benzylammonium, iodure de triméthyl-p.-tolylammonium et de triméthyl-o.-tolylammonium. Pour les relations que ce travail a mis en évidence entre la structure de ces composés en général et leur toxicité, le lecteur devra se reporter au mém. original. E. LAMBLING.

Recherches sur les mouvements du glycogène dans le foie du lapin ; I. BANG, M. LJUNGAHL et V. BOHM (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 1-34 ; 6.1907). — Dans un précé-

dent travail les auteurs ont établi une méthode permettant de doser la quantité de ferment diastasique qui existe à chaque instant dans le foie, et ils étudient maintenant les variations de cette quantité sous l'influence du système nerveux (coup violent sur la nuque, piqûre du ventricule, excitation du vague). Leur principale conclusion est que l'excitation du système nerveux périphérique produit un diabète musculaire, tandis que celle du système nerveux central donne un diabète hépatique.

E. LAMBLING.

Recherches sur le suc pancréatique humain et sur la loi d'action de la trypsine ; O. FAUBEL (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 35-52 ; 6.1907). — Pour constater la présence ou l'absence de la sécrétion pancréatique, on ne possédait jusqu'à présent que deux méthodes applicables en clinique, celle de Sahli avec les capsules de glutoïde (gélatine durcie par le formol) garnies d'iodoforme et que le suc pancréatique seul dissoudrait et celle de Schmidt qui fait avaler au malade des cubes de viande crue, inclus dans des sacs de gaze. Si le contenu de ces sacs, que l'on retrouve dans les fèces, laisse voir encore au microscope des noyaux cellulaires, c'est que la sécrétion pancréatique a fait défaut (Sahli, *D. Arch. f. Klin. Med.*, t. 64, p. 445 ; Schmidt, *ibid.*, t. 87).

A ces méthodes indirectes, l'auteur substitue un examen direct, fondé sur l'observation suivante de Pawlow et Boldireff (*Congrès int. de physiol.*, Bruxelles, 1904) chez le chien et de Volhard chez l'homme. Quand on introduit dans l'estomac d'un homme à jeun 200 cc. d'huile, et qu'on vide l'organe après une demi-heure, on ramène avec l'huile un liquide aqueux, mélange de suc gastrique avec du suc pancréatique qui a reflué vers l'estomac.

A l'aide de la méthode de titration de Volhard (Löhleim, *Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 7, fasc. 1-3), l'auteur démontre d'abord que la trypsine ne suit pas la loi des racines carrées de Schütz-Borissow, mais que la quantité de produit digérée est directement proportionnelle au produit de la quantité de trypsine par le temps de digestion. Il communique ensuite un certain nombre d'observation cliniques. Dans 70 0/0 des cas on constate la présence de trypsine dans les contenus gastriques ainsi obtenus.

E. LAMBLING.

De l'action de diverses substances chimiques sur l'excrétion du sucre et sur l'acidose ; J. BAER et L. BLUM (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 80-104 ; 6.1907). — On a provoqué chez des chiens maintenus à jeun et empoisonnés par des

doses élevées de phlorizine une excrétion de sucre et de l'acidose (excrétion d'acide β -oxybutyrique et d'acétone), et l'on a étudié ensuite l'influence que peuvent exercer un certain nombre de substances, ac. acétique, glycolique, propionique, lactique, glutamique, malonique, succinique, glutarique (pyrotartrique), glycolle et alanine, sur ces deux phénomènes. C'est avec l'acide glutarique que le résultat a été le plus remarquable.

Sous l'influence de ce corps, le diabète phlorizique diminue considérablement ainsi que l'excrétion de l'acétone et de l'ac. oxybutyrique, et d'autant plus nettement que la glycosurie et l'acétonurie sont plus prononcées. On admet en général que dans ces conditions le sucre provient de matériaux autres que les hydrates de carbone (protéïques et peut-être graisses). Or, les auteurs produisent des expériences tendant à démontrer que c'est bien sur le sucre ayant cette origine que l'acide glutarique agirait.

E. LAMBLING.

Sur les relations entre la teneur des organes en glycogène et l'acidose au cours du diabète phlorizique; A. MARUM (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 105-110; 6.1907). — Quand on fait jeûner un chien pendant quelques jours (3 jours) et que, continuant le jeûne, on lui injecte encore pendant quelques jours (4 à 5 jours) environ 0,5 de phlorizine sous la peau, il s'établit outre la glycosurie une acidose prononcée, c'est-à-dire que l'urine contient l'ensemble des corps acétoniques (ac. β -oxybutyrique, ac. acétylacétique et acétone).

L'auteur montre que ce phénomène, acidose marquée, coïncide régulièrement avec la disparition du glycogène du foie et des muscles (recherché d'après Pflüger).

E. LAMBLING.

Sur l'albumine dite du petit lait; E. FULD (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 123-124; 6.1907). — Expériences qui conduisent l'auteur à ne plus douter de l'existence d'une albumose de petit lait, apparaissant sous l'action du lab, et qui n'est ni un produit artificiel de l'action des réactifs, ni de la paracaséine demeurée en solution.

E. LAMBLING.

Sur l'iodothyreine; A. NURNBERG (*Beitr. z. Chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 125-130; 6.1907). — Expériences tendant à établir que dans l'iodothyreine les groupes fixateurs de l'iode sont la tyrosine et le tryptophane. (En ce qui concerne la tyrosine, Cf. Henze, *Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 64.)

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude des pigments mélaniques et de la formation diastatique de mélanines; O. von FUERTH (*Beitr. Chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 131-173; 8.1907). — Le pigment des tumeurs mélaniques des ganglions lymphatiques, si fréquentes chez les chevaux (blancs), est remarquable par son extrême résistance à l'action des réactifs, et son insolubilité dans les alcalis même concentrés; par ce dernier caractère il se sépare du pigment des productions épidermiques et de celui des tumeurs mélaniques malignes (phymatorhusine). L'ébullition prolongée de cette « hippomélanine » avec HCl, la fusion avec KOH ont donné comme produits de décomposition du pyrrol, de la pyridine, NH₃, les ac. prussique et oxalique et des traces de phénols. Ce pigment est exempt de fer; il contient S, mais cet élément ne paraît jouer qu'un rôle accessoire, car les acides chromique et azotique en détachent une partie.

L'auteur a ensuite comparé l'hippomélanine avec les mélanines artificielles que l'on obtient par l'action sur la tyrosine de tyrosinases (de l'agaric, de l'hémolymph des lépidoptères) (Cf. O. von Fürth et Schneider, *ibid.*, t. 1, p. 229), et il montre la grande ressemblance des réactions constatées de part et d'autre. Enfin, à l'aide d'une méthode volumétrique spéciale et de la méthode spectrophotométrique, il a étudié l'action de divers facteurs (température, alcalinité, addition d'eau oxygénée et de catalyseurs métalliques, concentration de la tyrosine et de la diastase) sur la marche de la réaction. L'injection de tyrosinase de lépidoptères à des lapins n'a pas provoqué la formation d'une antityrosinase. Enfin, revenant sur les propriétés chimiques de l'hippomélanine, l'auteur montre qu'aucune d'elles n'est en contradiction avec l'hypothèse qui fait naître ces pigments de l'action des tyrosinases — très répandues dans les tissus des vertébrés et des invertébrés — sur des corps cycliques, tels que la tyrosine, résultant du dédoublement des protéiques.

E. LAMBLING.

Sur la position chimique de l'acide nucléique du pancréas (acide guanylique); O. von FUERTH et E. JERUSALEM (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 174-187; 8.1907). — Tandis que les divers acides nucléiques se rangent sans effort à côté de l'acide thymonucléique, celui du pancréas prendrait d'après Bang une position tout à fait spéciale, tenant à ceci que cet acide est un dérivé de l'ac. glycérophosphorique, qu'il fournit par hydrolyse environ le tiers de son poids en sucre réducteur, qu'il ne contient comme bases purique que de la guanine, d'où le nom spécial d'ac.

guanylique, enfin qu'il est remarquable par sa richesse en azote. Sur tous ces points les auteurs sont arrivés à des conclusions diamétralement opposées. L'ac. nucléique du pancréas ne contient pas de glycérine, il ne donne pas de sucre par hydrolyse, il fournit outre la guanine d'autres purines, enfin ni le rapport N : P, ni les autres propriétés ne distinguent ce corps des autres ac. nucléiques animaux.

E. LAMBLING.

Essais sur les échanges nutritifs et la dépense d'énergie chez des chiens privés de pancréas ; W. FALTA, F. GROTE et R. STAEHELIN (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 199-231 ; 8.1907). — Chez l'animal dépancraté, la quantité d'albumine prélevée sur les tissus pendant le jeûne complet dépasse de 300 à 500 0/0 celle que dépense l'animal normal à jeun. Ce trouble spécial des échanges nutritifs ne s'installe avec son maximum d'intensité qu'après quelques jours, quand la glycosurie provoquée par l'ablation du pancréas est elle-même maximum. Lorsqu'il arrive que le sucre diminue (extirpation incomplète), c'est-à-dire lorsque le quotient D : N (dextrose : azote) diminue, la consommation d'albumine redevient normale. Pour les hypothèses par lesquelles on peut expliquer ce fait, voy. le mém. original (p. 221). — On ne retrouve pas toujours dans l'urine des chiens dépancratés tout le sucre qu'on leur donne. On a expliqué ce résultat en admettant que ces animaux peuvent encore brûler une partie de cet aliment. Les auteurs admettent, au contraire, qu'il y a rétention de ce corps dans l'organisme. Enfin, ils ont constaté que la dépense totale de calories est montée de 1.58 calorie par heure et par kilogr. (avant l'extirpation) à 2,10-2,44 cal. (après l'extirpation), soit une augmentation de 33 à 54 p. 100 (Cf. Kaufmann, *Soc. de biol.*, 1896.) Cette augmentation correspond non seulement à l'accroissement de la consommation d'albumine déjà signalée, mais aussi à une plus grande destruction des graisses. Ainsi s'explique pourquoi la diminution de poids des animaux dépancratés et tenus au jeûne est 2 à 3 fois plus rapide que celle des animaux normaux, simplement à jeun.

E. LAMBLING.

Sur la coloration de l'urine dans l'empoisonnement par le lysol ; O. MATTER (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 251-252 ; 8.1907). — Contrairement à ce qui est enseigné (*Enzyklopädie der Therapie*, Berlin, 1898), l'auteur montre que l'empoisonnement par le lysol peut produire, comme l'ingestion de phénol, la coloration noire des urines à l'air.

E. LAMBLING.

Sur le pigment des cheveux, avec des essais sur le pigment de la choroïde (II); E. SPIEGLER (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 253-264; 8.1907). — Le pigment noir de la choroïde et celui des cheveux ne donnent pas d'hémopyrrol. Ils ne sont donc pas d'origine hématique. Leur substance mère est sans doute le tryptophane ajouté à l'acétone. Il est possible que les autres fragments aromatiques de l'albumine (phénylalanine et tyrosine) prennent part aussi à la genèse de ces pigments. Celui des tumeurs mélaniques du foie est différent du pigment des cheveux.

E. LAMBLING.

De l'influence de la température extérieure sur la teneur du sang en sucre; G. EMBDEN, H. LUTHJE et E. LIEFMANN (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 265-272; 8.1907). — Le sang veineux de chiens maintenus au froid contient beaucoup plus de sucre (par ex. 1.03 p. 1000 chez un chien maintenu dans une chambre à 3°) que celui d'animaux vivant dans un milieu plus chaud (par ex. 0.64 p. 1000 chez un chien maintenu dans une chambre à 30°.) Ce surplus de sucre que l'on saisit ainsi dans le sang représente évidemment le supplément de combustible réclamé par les tissus par suite du froid.

E. LAMBLING.

Sur l'excrétion d'alanine par les urines; S. OPPENHEIMER (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 273-276; 8.1907). — Deux adultes bien portants ont reçu chacun 10 gr. de *D*-l-alanine, et de l'urine éliminée durant les 5 à 7 h. subséquentes, on a pu isoler à l'aide du réactif sulfo-naphtalénique, respectivement 1^{er} 0.09 et 2^{es} 0.65 de naphtalène-sulfo-alanine pure. Les résultats contraires de Brugsch et R. Hirschs tiennent évidemment à la manière dont ils ont employé le réactif.

E. LAMBLING.

Contribution à la théorie des échanges nutritifs hydrocarbonés; K. SPIRO (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 277-286; 8.1907). — 1° On a déterminé chez plusieurs chiens le rapport C : N dans l'urine, pour l'état de jeûne ou pour diverses alimentations. Les valeurs moyennes obtenues sont : viande 0.601; graisse 0.719; hydrates de carbone 0.777; jeûne 0.759.

2° On a dosé aussi dans l'urine de ces animaux l'urée et l'ammoniaque; par différence on peut calculer les quantités de C et de N qui reviennent aux autres matériaux de l'urine, que l'auteur réunit

sous la rubrique : matériaux dysoxydables. En ce qui concerne l'urée, son N a représenté selon l'alimentation : viande 90.8; hydrates de carbone 74.6; graisse 83.7; jeûne 78.6 p. 100 d'azote total. Pour NH_3 les résultats ont été : viande 0.50; graisses 0.395; hydrates de carbone 0.32; jeûne 0.33 p. 100 d'azote total. Quant au rapport C dysoxydable : N dysoxydable, il a pris les valeurs que voici : viande 2.449; graisse 2.263; hydrates de carbone 2.086; jeûne 2.011. On voit que ces résultats sont d'autant plus élevés que C : N est plus petit. Il est remarquable de voir combien chez le chien l'influence des hydrates de carbone sur la valeur de C : N est peu marquée, tandis qu'elle est si prononcée chez l'homme, le porc et le bœuf. Avec une alimentation hydrocarbonée ou très riche en hydrates de carbone, on a vu, en effet C : N atteindre chez l'homme 0.96, chez le porc 1.11, chez le bœuf 2.49. Et il s'agit bien ici d'une influence alimentaire, car dans le jeûne ce quotient prend toujours sensiblement la valeur 0.76, quelle que soit l'espèce.

3° L'ingestion de fructosamine (produit de l'action de NH_3 sur le fructose) fait apparaître dans l'urine de l'acide pyrazine-2,5-dicarbonique (Slolte.) L'auteur montre qu'en injectant dans les veines du lapin du glyocolle et du fructose, on provoque l'excrétion du même acide, tandis que l'injection de l'un de ces corps, sans l'autre, reste sans effet. On saisit donc ici l'action d'un hydrate de carbone sur un produit de la désassimilation azotée. L'auteur rappelle d'autres actions du même genre (par ex. l'influence des hydrates de carbone sur l'acétonurie) et montre l'intérêt que présente l'étude de ces actions réciproques des trois catégories d'aliments.

E. LAMBLING.

Sur l'action de la diastase protéolytique du bacille pyocyanique; E. ZAK (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 287-298; 8.1907). — Des cultures de bacilles pyocyaniques sont maintenues à l'étuve, et d'après la méthode de Zunz (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 27), on étudie la marche de la digestion protéolytique sous l'influence du bacille. En même temps on prépare chaque fois à l'aide de filtres Pukall des filtrats stériles que l'on remet à l'étuve pour les analyser après des temps variables, afin de suivre l'action des diastases protéolytiques diffusées par le bacille dans le liq. ambiant. Des résultats obtenus, on ne retiendra ici que le suivant, à savoir que dans la culture aussi bien que dans le liquide stérile, on assiste à un moment donné à une reconstruction synthétique d'albumoses précédemment hydrolysées.

E. LAMBLING.

Sur la solubilité de l'huile de ricin dans les lipoides; W. FILEHNE (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 299-311; 8.1907). — L'auteur s'est demandé si la différence d'action des huiles alimentaires (huile d'olive) et des huiles purgatives (huile de ricin) ne tient pas à la non-résorption des secondes, et cette résorption étant sans doute fonction de la solubilité des huiles dans les lipoides cellulaires, il devenait intéressant d'étudier méthodiquement cette solubilité. L'auteur a donc chauffé au B.-M. des quantités croissantes d'huile d'olive, d'ac. oléique, d'huile de ricin, d'ac. ricinoléique, pseudo-ricinoléique et crotonoléique avec un lipoïde, l'éther stéarique de la cholestérine qui fond à 79°6 et laissant refroidir le mélange, il a noté l'abaissement subi par le point de fusion. Pour les résultats, que l'auteur ne donne que comme une première approximation encore très grossière, voy. le mém. original.

E. LAMBLING.

Recherches sur les mouvements du glycogène dans le foie du lapin (III); I. BANG, M. LJUNGDAHL et V. BOHM (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 312-323; 8.1907). — La morphine et la strychnine produisent en injection sous cutanée une augmentation de la diastase hépatique, marquée surtout pour la strychnine. La phlorizine est à cet égard sans effet, mais non la phlorétine qui augmente nettement le pouvoir diastasique du foie. Pour l'interprétation de ces résultats, voy. le mém. original.

E. LAMBLING.

Recherches sur la manière dont se comporte la diastase hépatique dans le diabète pancréatique; I. BANG (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 320-323; 8.1907). — Chez trois chiens dépancréatés, on a trouvé le foie dépourvu de glycogène ou très pauvre (0,06 0/0), mais le pouvoir diastasique de l'organe, mesuré à l'aide d'une solution de glycogène ne différait pas de celui que l'on trouve chez le lapin normal. (Les données pour le chien normal font défaut.) Or, ces animaux avaient reçu beaucoup d'hydrates de carbone. Le vice pathologique intervient donc non au moment de la transformation ultérieure du glycogène, mais au moment de la production de ce corps.

E. LAMBLING.

Expériences sur la synthèse de l'acide urique chez l'homme et chez le mammifère; W. PFEIFFER (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 324-336, 8.1907). — Pour démontrer une synthèse de l'acide urique à partir de certaines substances ajoutées à

la ration, l'auteur a cherché d'abord quelle est l'espèce animale chez laquelle la destruction de l'ac. urique est le moins intense. Le lapin détruit tout l'ac. urique qu'il reçoit, tandis que chez le singe et l'homme une partie de l'acide ingéré se retrouve dans l'urine en plus de la quantité normale des jours précédents. Cela posé, l'auteur a constaté que chez l'homme et le singe, l'ingestion de malonamide, de tartronamide, d'ac. tartronique et d'acide pseudo-urique ne produisent pas d'augmentation sensible de l'ac. urique excrété. Ces résultats sont donc en contradiction avec ceux de Wiener qui aurait obtenu des résultats positifs avec les ac. dialurique, lactique et malonique, mais les augmentations observées ont été si minimes qu'elles perdent toute signification.

E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comporte la créatine pendant l'autolyse; R. GOTTLIEB et R. STANGASSINGER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 1-41; 20 6.1907). — Les recherches modernes ayant établi que la créatine et la créatinine n'opposent pas aux combustions intra-organiques la résistance presque absolue qu'on leur attribuait autrefois, les auteurs se sont proposé de rechercher ce que deviennent ces corps au cours de l'autolyse des organes. Ils ont d'abord vérifié que moyennant certaines précautions la méthode colorimétrique de Folin (*ibid.*, t. 41, p. 223) présentait dans l'espèce une exactitude suffisante, et ils ont étudié en outre la transformation de la créatine en créatinine en présence de SO_4H^2 à chaud, de façon à pouvoir doser la première après transformation en la seconde. En ce qui concerne l'autolyse du foie, rein, sang, ils ont constaté qu'au début on assiste à une production de créatine. Cette créatine et celle que l'on ajoute sont ensuite transformées par une *diastase déshydratante* en créatinine. Plus tard la créatine et la créatinine sont détruites respectivement par une *créatase* et une *créatinase*, mais comme tous ces procès se couvrent partiellement, la courbe des quantités de créatine et de créatinine que l'on trouve dans les extraits d'organe est très compliquée, et d'un organe à l'autre la prédominance de l'un ou l'autre de ces phénomènes fait varier beaucoup le résultat. Cette succession de réactions s'observe aussi pour l'urine.

E. LAMBLING.

Sur la teneur en phosphore de quelques préparations de lécithine de semences végétales; E. SCHULZE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 54-61; 20.6.1907). — Après avoir reproduit la marche du procédé d'extraction des lécithines végétales, établi par Steiger,

Likiernick et lui-même (*ibid.*, t. 13, p. 365 et t. 15, p. 405), l'auteur indique les teneurs en P que voici pour les lécithines de semences ayant les origines ci-après : *Lupinus luteus* 3.55 et 3.76; *Vicia sativa* 3.51 et 3.62; *Pinus Cembra* 3.60 0/0.

E. LAMBLING.

La recherche de bases organiques dans l'urine ; W. ACHELIS et Fr. KUTSCHER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 91-94 ; 20.6.1907). — A côté de la méthylguanidine et de la γ -méthylpyridine, isolées de l'urine de cheval respectivement par Achelis (*ibid.*, t. 50, p. 10) et par Lohmann et Kutscher (*ibid.*, t. 48, p. 1. t. 49, p. 81 et t. 50), cette urine contient encore d'autres bases dont les auteurs ont commencé la séparation et parmi lesquelles ils ont réussi à caractériser maintenant la γ -picoline. Le chloraurate de cette base est aiguilles dures, jaune-clair, brillantes, diff. sol. dans l'eau froide; F. 201. Rendement 0,7 pour 10 l. d'urine.

E. LAMBLING.

Sur le chimisme de la digestion dans l'organisme animal (IX) ; L. M. HOROWITZ (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 95-106 ; 20.6.1907). — *Sur les bactéries du tube digestif chez le chien.* Voici les principales conclusions de ce travail, qui continue les recherches de London sur le chimisme digestif. La flore bactérienne de l'intestin grêle se compose des bactéries habituelles et des hôtes accidentels.

Beaucoup d'entre les premières ne prospèrent que dans les segments déterminés de l'intestin. Pendant la digestion on assiste à une augmentation du nombre de celles des bactéries qui s'attaquent de préférence à l'aliment en question (*B. acidilactici* pour le lait, *B. proteus* pour les albumines). Parmi les bactéries habituelles, les unes s'attaquent aux albumines, le plus grand nombre aux hydrates de carbone, aucune ne vit uniquement des graisses. Les bactéries ajoutées artificiellement à la ration (*B. prodigiosus*) périssent rapidement dans l'estomac et dans l'intestin. Parmi les sucs digestifs, le suc gastrique pur a seul des propriétés bactéricides puissantes; toutefois, dans le contenu intestinal, même encore acide, mais où l'ac. est combiné à des mat. alb., ce pouvoir est nul. Quant à la bile, aux ac. biliaires, aux sucs pancréat. et intestinal, ils sont pour les bact. int. un très bon milieu de culture. Les saprophytes accidentels (*B. prodigiosus*, *B. cereus*, *B. luteus*, etc...) mis en conflit avec les hôtes habituels de l'intestin, périssent rapidement.

E. LAMBLING.

Recherches sur la formation de la protamine du saumon ; F. WEISS (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 107-120 ; 20.6.1907). — On sait par les belles recherches de Miescher que pendant que le saumon remonte le Rhin pour frayer, ses masses musculaires diminuent énormément, tandis que les testicules s'enrichissent en protamines, et l'on admet que les albumines musculaires se sont transformées en protamines riches en arginine, grâce à une hydrolyse convenable, suivie d'une reconstitution, les groupements devenus inutiles étant écartés et détruits. Kossel a calculé, mais en partant de la composition de la chair de lapin, que la quantité d'arginine disponible dans la masse musculaire disparue suffit pour rendre compte de la quantité de protamine formée. Afin de refaire ce calcul sur des bases plus solides, l'auteur a déterminé les quantités d'arginine (et aussi de lysine et d'histidine) fournies par l'hydrolyse acide de la chair de saumon. Il a trouvé sur 100 de N total, dans l'arginine 8.252, dans l'histidine 1.613, dans la lysine 7.606 p. 100. En refaisant avec les données ainsi obtenues le calcul de Kossel, il a pu le vérifier pleinement.

E. LAMBLING.

Sur le groupe d'acides organiques azotés et sulfurés contenus dans l'urine normale de l'homme ; H. LIEBERMANN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 129-145 ; 20.6.1907). — Les résultats de ce travail sont les suivants : les acides azotés et sulfurés que contient l'urine humaine, et qui donnent des sels mercuriques insol. dans l'eau, et des sels de Ba sol. dans l'eau et insol. dans l'alcool, renferment une partie de leur soufre à l'état d'ac. éthéro-sulfurique. L'« acide alloxyprotéique » qui contient de l'ac. éthéro-sulfurique n'est pas un individu chimique. De la sol. de cet acide, saturée de sulfate d'amm., l'alun de fer ppte une substance qui se comporte comme l'ac. uroferrique, qui contient de l'ac. éthéro-sulfurique, mais pas de soufre séparable par les alcalis. Le composé appelé « urochrome » par Bondzynski et ses collaborateurs (*ibid.*, t. 46, p. 83) contient en petite quantité ce pigment ou un autre, mais n'est pas lui-même une matière colorante. La proportion d'ac. éthéro-sulfurique indiquée par Thiele pour l'ac. uroferrique est sans doute trop élevée.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de la dégradation des kératines par oxydation au moyen de l'eau oxygénée ; F. BREINL et O. BAUDISCH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 159-169 ; 20.6.1907). — L'oxydation de cheveux humains par H_2O_2 à 300/0 et à la temp. de l'ébullition a donné du soufre, des ac. sulfurique, carbonique, oxalique,

succinique, nitrique, de l'acétaldéhyde, de l'ammoniaque, mais très peu d'ac. amines. Ce dernier fait s'explique par l'action décomposante qu'exerce l'eau oxygénée dans ces conditions, ainsi que les auteurs s'en sont assurés directement. Ils ont obtenu ainsi : avec le glycocolle, CO^2 et de la formaldéhyde ; avec l'alanine et avec l'ac. aspartique, CO^2, NH^3 et de l'acétaldéhyde ; avec la leucine, CO^2, NH^3 , et une aldéhyde qui est sans doute la butyraldéhyde : avec la cystine CO^2 , une aldéhyde, NH^3 et une quantité de SO^4H^2 représentant la totalité du soufre de ce composé. Les cheveux humains traités par H^2O^2 fournissent aussi tout leur soufre à l'état de SO^4H^2 . La tyrosine n'est pas touchée. E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de l'« antisepsie interne » ; H. BECHHOLD (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 177-183; 20.6.1907). — Dans un précédent travail l'auteur a montré avec Ehrlich (Bechhold et P. Ehrlich, *ibid.*, t. 47, p. 173) que certains antiseptiques très puissants *in vitro*, comme le tétrachloro-o.-biphénol qui, dans un bouillon de culture, arrête tout développement du bacille diphtérique à la dose de 1 p. 320.000, et dont la faible toxicité permet l'ingestion ou l'injection de doses beaucoup plus fortes, n'ont aucune action antiseptique interne contre ces organismes. Pareillement en culture sur sérum, le tétrachloro-o.-biphénol laisse encore apparaître des colonies isolées à la dose de 1 p. 10.000. Cet affaiblissement de l'action bactéricide tient à ce fait que l'antiseptique est fixé par les mat. alb. En effet, l'auteur a réussi à construire des filtres spéciaux en gélatine (qui seront décrits dans *Zeit. physikal. Ch.*) qui ont la propriété de ne laisser passer que les cristalloïdes d'un sérum en retenant tous les colloïdes. Ce filtre retient aussi 22 0/0 de l'antiseptique contenu dans une solution aqueuse alcaline de tétrachloro-o.-biphénol à 1 0/0. Mais si l'on filtre ainsi du sérum de bœuf avec 1 0/0 du même antiseptique, on constate qu'avec les mat. protéiques de ce sérum, le filtre retient jusqu'à 87.5 0/0 du phénol en question. E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de l'action du lab sur la caséine ; M. van HERWERDEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 184-206; 20.6.1907). — Voici les principales conclusions de ce travail. La chymosine fait sortir de la caséine des molécules très instables, lesquelles se décomposent sans cesse à leur tour. C'est ainsi que le produit de dédoublement principal, la paracaséine A, se transforme en une paracaséine B, puis en une paracaséine C, jusqu'à ce que A ait finalement entièrement disparu. Au contraire la para-

caséine A apparaît comme produit unique, ou peu s'en faut, si l'action de la diastase a été très courte. Ce n'est qu'après une action très prolongée qu'une albumose primaire s'ajoute aux produits ci-dessus énumérés, marquant le commencement d'une nouvelle phase de la réaction, caractérisée par une dislocation plus profonde de la molécule.

La caséine elle-même est une substance très instable, qui perd très facilement une partie de sa molécule, sous la forme de la substance C dont il a été question plus haut. Ce corps n'est pas une impureté, car on le trouve encore dans la caséine reprécipitée sept fois d'après Hammarsten. L'action du lab n'est pas nécessaire pour détacher ce corps ; déjà dans le caséinate porté à 37°, on assiste à une augmentation sensible de la quantité du corps en question.

E. LAMBLING.

Sur la formation de la créatine et de la créatinine dans l'organisme, principalement chez le lapin ; G. DORNER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 225-278; 16.7.1907). — L'auteur a d'abord constaté l'exactitude du procédé colorimétrique de Folin à l'aide du colorimètre de Van Hoogenhuyze et Verploegh (*ibid.*, t. 46, p. 415). Les meilleures conditions pour la transformation de la créatine en créatinine sont les suivantes : chauffage pendant 3 4 heures au B.-M. d'une sol. de créatine à 0,1 0/0 environ avec deux vol. de HCl normal. On obtient ainsi la transformation des 85 à 100 centièmes, dans l'eau pure et dans l'urine. Le dosage colorimétrique de la créatine, par transformation en créatinine est donc moins exact que celui de la créatinine préformée, lequel est très satisfaisant. Enfin la présence de la glycocyamine ne gêne pas le dosage de la créatine et de la créatinine.

Pendant le jeûne la quantité de créatinine éliminée par le lapin ne varie guère, tandis que la créatine augmente, parfois dans des proportions énormes (de 4,6 à 224 milligr. dans un cas, après 3 jours de jeûne). On a confirmé, en outre, ce résultat annoncé par Jaffé, à savoir que la glycocyamine ingérée est transformée en partie (4 à 8 0/0 environ) en créatinine : elle subit la méthylation dans l'organisme. Il est probable que cette méthylation de la glycocyamine a lieu aussi au cours de l'autolyse du muscle. Quant à la méthylguanidine, elle ne paraît pas être dans l'organisme une source de créatinine, pas plus que les nucléines. Enfin, la quantité de créatinine n'a pas été influencée chez un chien par ingestion de viande débarrassée de créatinine, mais elle a augmenté après ingestion de fibrine.

E. LAMBLING.

La marche du dédoublement diastasique des polypeptides ; E. ABDERHALDEN et M. MICHAELIS (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 326-337; 16.7.1907). — Analyse mathématique des résultats obtenus par Abderhalden et Kœlker (*ibid.*, t. 51, p. 294) dans l'étude du dédoublement de la d.-alanyl-d.-alanine par le suc d'expression de la levure à l'aide de la méthode polarimétrique.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude des concrétions pancréatiques ; A. SCHEUNERT et R. BERGHOLZ (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 338-347; 16.7.1907). — Analyse de trois calculs, dont deux provenaient du pancréas de bovidés adultes (origine inconnue pour le troisième). Dans le premier cas, le pancréas avait presque complètement disparu et était remplacé par une sorte de sac rempli de plusieurs centaines de concrétions dont le volume allait du grain de sable à la noisette. Et cependant l'animal était en parfaite santé et a été reconnu sain à l'abatage. L'un des calculs, analysé, a donné : cendres, 54.91 ; CaO, 52.75 ; CO₂, 38.98 ; P₂O₅, 2.11 ; H₂O, 0.48 ; graisse, 0.48 ; protéiques, 3.49 0/0. Dans les deux autres calculs les mat. minér. prédominaient aussi.

E. LAMBLING.

Hydrolyse de la kératine de la corne et de la laine ; E. ABDERHALDEN et A. VOITINOVICI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 348-367; 16.7.1907). — La kératine de la laine de brebis a donné par hydrolyse : glycocolle, 0.58 ; alanine, 4.4 ; valine, 2.8 ; leucine, 11.5 ; proline, 4.4 ; sérine, 0.1 ; ac. aspartique, 2.3 ; ac. glutamique, 12.9 ; tyrosine, 2.9 ; cystine, 7.3 0/0, et dans la kératine de la corne de mouton les auteurs ont trouvé : glycocolle, 0.45 ; alanine, 1.6 ; valine, 4.5 ; leucine, 15.3 ; proline, 3.7 ; sérine, 1.1 ; phénylalanine, 1.9 ; ac. aspartique, 2.5 ; ac. glutamique, 17.2 ; tyrosine, 3.6 ; cystine, 7.5 ; arginine, 2.7 ; lysine, 0.2 0/0. Ces kératines sont probablement des mélanges de plusieurs protéiques. De plus, leur composition varie avec l'âge.

E. LAMBLING.

Nouvelles contributions à l'étude de la composition des matières protéiques ; E. ABDERHALDEN et A. VOITINOVICI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 368-374; 16.7.1907). — L'ichthylépine des écailles de carpes (*cyprinus carpio*), isolée d'après C. Th. Mœnev (*ibid.*, t. 24, p. 125) a donné par hydrolyse : glycocolle, 5.7 ; alanine, 3.1 ; leucine, 15.1 ; proline, 6.7 ; ac. aspartique, 1.2 ; ac. glutamique, 9.2 ; tyrosine, 1.0 0/0. Reprenant l'étude de la fibrine du sang, déjà commencée par Arnold (*Inaug. Dissert.*,

Berlin, 1905), les auteurs ont trouvé d'autre part dans ce protéique (cheval) : glycocole, 3.0 ; alanine, 3.6 ; valine, 1.0 ; leucine, 15.0 ; proline 3.6 ; phénylalanine, 2.5 ; ac. aspartique, 2.0 ; ac. glutamique, 10.4 ; sérine, 0.8 ; tyrosine, 3.5 0/0. Tous les résultats sont rapportés, comme toujours, à 100 p. de substance séchée à 100° jusqu'à poids constant et calculée exempte de cendres.

E. LAMBLING.

Rectification ; R. BURIAN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 399-400 ; 16.7.1907). — Polémique avec Stendel (*ibid.*, t. 51, p. 438).

E. LAMBLING.

Sur les bases puriques du placenta humain ; T. KIKKOJI et R. IGUCHI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 401-403 ; 3.8.1907). — Les bases puriques que l'on trouve dans le placenta humain frais sont la guanine, l'adénine, la xanthine et l'hypoxanthine.

E. LAMBLING.

Sur divers modes d'arrêt de la digestion trypsique ; S. G. HEDIN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 412-424 ; 3.8.1907). — La sérum-albumine neutralise la trypsine, parce qu'elle la fixe soit sur elle-même soit sur quelque substance encore inconnue adhérant à cette albumine. De très petites quantités de la mat. protéique suffisent pour cette action. Celle-ci n'est pas réversible et a beaucoup de ressemblance avec l'action d'une antitoxine sur une toxine. Si, après une heure de contact de la trypsine avec la sérum-albumine, on ajoute de la caséine, celle-ci est bien moins digérée que lorsqu'elle est mise en contact avec la diastase avant l'addition de la sérum-albumine. Le traitement avec l'ac. acétique faible enlève à la sérum-albumine cette propriété. Le blanc d'œuf exerce la même action. La sérum-albumine, bouillie ou traitée au préalable par l'ac. acétique, peut encore produire une action d'arrêt d'un caractère tout différent, mais seulement lorsqu'on l'ajoute en grande quantité. La mat. protéique dévie alors sur elle l'action de la trypsine. Ici l'ordre d'addition des substances est indifférent. Les produits de la digestion trypsique, non encore arrivés au bout de leur évolution sous l'action de cette diastase, agissent de même.

E. LAMBLING.

Sur l'apparition de l'acide glyoxylique au cours de la grossesse, de l'accouchement et de la période puerpérale ; J. HOF-BAUER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 425-431 ; 3.8.1907). — L'ac.

glyoxylique a été trouvé dans l'urine des femmes enceintes durant la première moitié de la grossesse dans 17 0/0 et durant la seconde dans 67 0/0 des cas. Une relation très nette a pu être établie entre ce phénomène et l'apparition de douleurs (contractions utérines), mais visiblement d'autres facteurs interviennent encore, parmi lesquels on doit placer sans doute l'état du foie, dont le rôle dans la destruction de l'ac. glyoxylique est prépondérant (Adler, *Arch. f. exp. Path.*, t. 56; Schloss, *Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 8) et que la gravidité met dans un état particulier de fatigue et d'insuffisance fonctionnelle.

E. LAMBLING.

De l'action de quelques vapeurs sur la levure pressée; R. O. HERZOG et F. HOERTH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 432-434; 3.8.1907). — On sait que les vapeurs d'alcool, d'éther, de chloroforme produisent rapidement la liquéfaction de la levure. Les auteurs ont constaté que les temps moyens nécessaires pour que ce phénomène commence sont respectivement : alcool méthylique 1,2; acétone 3,3; alc. éthylique 6,2; chloroforme 13,8; éther 33,8 minutes; benzène 6,8; sulfure de carbone 7,3; toluène 17 heures; ligroïne 8 jours. Le travail se termine par la discussion des hypothèses par lesquelles on peut expliquer le mode d'action de ces corps.

E. LAMBLING.

Dégradation de quelques dipeptides de la tyrosine et de la phénylalanine dans un cas d'alcaptonurie; E. ABDERHALDEN, B. BLOCH et P. RONA (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 435-447; 3.8.1907). — Après avoir rappelé nos connaissances sur le dédoublement *in vitro* des polypeptides par les diastases protéolytiques du tube digestif et des extraits d'organes, ou par les tissus après ingestion ou injections sous-cutanée, les auteurs montrent l'intérêt qu'il y avait à suivre le sort, dans l'organisme des alcaptonuriques, de peptides contenant la tyrosine et la phénylalanine, c'est-à-dire les deux complexes aromatiques de l'albumine qui sont dans l'organisme l'origine des corps alcaptoniques. Le résultat a été que la glycocolyl-L-tyrosine, et les racémiques suivants : glycocolyl-phénylalanine, phénylalanyl-glycocolle, alanyl-phénylalanine, phénylalanyl-alanine et leucyl-phénylalanine ont fourni chez l'alcaptonurique sensiblement la quantité d'ac. homogentisique que l'on pouvait prévoir d'après leur teneur en tyrosine ou en phénylalanine. L'expérience avec la glycocolyl-L-tyrosine, qui a été injectée sous la peau, démontre nettement que l'ac. homogentisi-

que se forme au niveau des tissus et autorise à abandonner définitivement l'ancienne théorie d'une origine intestinale de ce corps. La di-iodotyrosine (ac. iodogorgonique) ne donne pas d'ac. homogénistique chez l'alcaptonurique. Pour le détail des résultats, voy. les tableaux très étendus du mém. original. E. LAMBLING.

Sur la coïline; K. B. HOFFMANN et F. PREGL (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 448-471; 3.8.1907). — Les oiseaux qui se nourrissent d'aliments très résistants ont leur estomac garni d'un revêtement dur, qui aide à la division du contenu stomacal. Ce revêtement est constitué par un protéique que les auteurs proposent d'appeler « koïline » (coïline) (de Κοιλία, cavité stomacale) et qui renferme chez la poule C, 53.22; H, 6.79; N, 15.60; S, 1.80 0/0. On peut être tenté de rapprocher ce corps — qui est d'ailleurs très probablement un mélange, puisque c'est un produit de sécrétion — des diverses kératines, mais il s'en éloigne par sa teneur extrêmement faible en cystine et plus forte, au contraire, en tyrosine. Le dosage des acides aminés a donné aussi des résultats différents. La coïline s'éloigne aussi de la membrane coquillière de l'œuf, et pour l'instant on ne peut, faute de mieux, que la placer provisoirement dans la catégorie des albumoïdes, mais dans un groupe à part. E. LAMBLING.

Les acides diamminés de la coïline; E. von KNAFFL-LENZ (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 472-473; 3.8.1907). — 100 p. de coïline sèche et exempte de cendres ont donné : Histidine 0.034; arginine 3.596; lysine 1.640. E. LAMBLING.

**Sur la proportion de cystine dans diverses substances cor-
nées; H. BUCHTTALA** (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 474-481; 3.8.1907). — Les quantités de cystine obtenues par hydrolyse ont été les suivantes : Cheveux humains 14.03, 12.98 et 14.53; ongles humains 5.15; crins de cheval 7.98; sabots de cheval 3.20; poils de bovidés 7.27; sabots de bovidés 5.37; soies de porc 7.22; sabots de porc 2.17 0/0. E. LAMBLING.

Sur le chimisme de la digestion dans l'organisme animal (XI); E. S. LONDON et A. SAGELMANN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 482-484; 3.8.1907). — Après avoir étudié comment se vide l'estomac du chien après un repas de protéiques (*ibid.*, t. 46, p. 209) ou de graisses (*ibid.*, t. 49, fasc. 2 et 3), les auteurs abordent maintenant à ce point de vue l'étude du repas mixte de gliadine et

de graisse de bœuf. Le gliadine a disparu de l'estomac après 4 h. environ, tandis qu'à ce moment la graisse n'a quitté cet organe que dans la proportion de 41 0/0. La présence de la graisse a ralenti un peu le passage dans l'intestin des produits azotés.

E. LAMBLING.

CHIMIE INDUSTRIELLE

Réponse à F. Raschig; G. LUNGE et BERL (*Zeit f. angew. Chem.*, t. 20, p. 2074-2075; 12.1907). — Article de polémique.

P. CARRÉ.

Expériences sur la fabrication des chlorates et hypochlorites électrolytiques; A. G. BETTS et R. SHERRY (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 340 345; 3.1907). — Les rendements sont maxima avec une cathode en magnésium : il est possible de convertir 35 à 50 0/0 du sel avec un rendement de 60 0/0. La perte de magnésium pour 450 kilogr. de chlore est au plus de 90 gr.

O. BOUDOUARD.

Sur le grillage et l'extraction du cuivre des pyrites cuivreuses; Karl MILLBERG (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1143-1145; 11.1907). — La proportion de cuivre, oxydé par le grillage, est variable avec le four employé. Avec les fours Malétra, on peut atteindre 80 0/0 de cuivre directement soluble dans les acides, et 95 0/0 avec le four Herreshoff; la température de grillage doit être comprise entre 550 et 600°. Pour obtenir la totalité du cuivre il suffit de lessiver avec une solution de sulfate ferrique qui dissout le sulfure et l'oxyde de cuivre; le résidu renferme seulement 0,06 0/0 de cuivre.

P. CARRÉ.

Sur les alliages du cuivre; B. NEUMANN (*Zeit f. angew. Chem.*, t. 20, p. 2019-2027; 11.1907). — Etude des bronzes antiques. La patine d'un bronze permet de reconnaître un bronze antique d'un bronze moderne, recouvert d'une patine artificielle. Un bronze reconvert d'une patine naturelle présente, en effet, plusieurs couches d'oxydation qui ne se rencontrent pas dans les patines artificielles. Si l'on enlève la couche verdâtre par l'acide sulfurique

dilué, on met à nu une couche d'oxyde rouge de cuivre, qui peut être enlevée par un traitement à l'ammoniaque. En outre, la composition des bronzes anciens diffère généralement de la composition des bronzes modernes; on y rencontre une proportion plus élevée de zinc et de plomb. Dans un bronze romain, l'auteur a même rencontré de l'or; la composition de ce bronze était la suivante : Cu, 66 0/0; Zn, 26,55; Sn, 3,89; Pb, 2,64; Fe, 0,93; Au, 0,06. On trouvera dans le mémoire original les compositions d'un certain nombre d'autres bronzes anciens et modernes.

P. CARRÉ.

La fabrication des engrais dans les abattoirs américains (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1119-1120; 11.1907). — Les abattoirs américains, en dehors de la poudre d'os et du sang desséché fournissent des engrais connus sous les noms de : *tankage* et *azotine*.

Le *tankage* est le résidu obtenu par l'évaporation des liqueurs provenant du traitement des débris de viande et d'os, après que l'on a séparé les matières grasses. Ces produits sont classés d'après leur teneur en ammoniac et en acide phosphorique. Ainsi un « *tankage* 7/30 » correspond à 7 0/0 d'ammoniac et 30 0/0 d'acide phosphorique. — L'*azotine*, est le résidu que l'on obtient dans l'extraction des graisses lorsqu'on opère sous une forte pression; l'*azotine* du commerce renferme environ 15 0/0 d'ammoniac.

Les cornes sont également vendues comme engrais, après avoir été chauffées cinq heures sous une pression de 2⁵,81 par cinq, afin de pouvoir les pulvériser. La poudre de corne renferme environ 19 0/0 d'ammoniac.

P. CARRÉ.

Remarques sur la fabrication du verre et des tuiles; ROHLAND (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1899-1900; 10.1900). — On sait que le verre à bouteilles renferme du sulfate de soude, qui n'est pas réduit par le C à l'état de Na²S, et qui n'est pas enlevé par lavage à l'eau, si ce n'est très lentement lorsque le verre est finement pulvérisé. L'auteur examine l'état sous lequel peut se trouver ce sulfate, ainsi que les sulfates qui se rencontrent dans les tuiles. Il pense que ces sulfates peuvent être considérés comme adsorbés par les silicates, pour former des combinaisons peu stables qu'il appelle combinaisons d'adsorption. Il examine aussi les températures optima, pour amener le sulfate de soude dans cet état particulier; cette température est de 970 à 1010° pour les silicates riches en chaux; de 1050 à 1090°, pour les silicates pauvres en chaux.

P. CARRÉ.

Sur les empoisonnements causés par les sels de chrome dans l'industrie ; L. LEWIN (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1076-1077 ; 11. 1907). — On connaît les inconvénients auxquels sont sujets les ouvriers qui manipulent les sels de chrome ou les chromates. Ces inconvénients ne peuvent s'éviter qu'en se préservant du contact des dérivés chromés, en se recouvrant les mains de gants, d'une couche d'huile ou encore de collodion, et en évitant de respirer les poussières chromées. L'auteur indique, en outre, que chaque ouvrier doit faire analyser son urine au moins une fois par semaine.

P. CARRÉ.

Progrès réalisés dans la purification des eaux ; H. SCHREIB (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1133-1134, 1157-1158 ; 11. 1907). — L'auteur a rassemblé les différentes publications faites en 1906 et 1907 sur ce sujet.

P. CARRÉ.

Sur l'emmagasiner du charbon ; HORT (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1257 ; 12. 1907). — L'auteur discute les avantages et les inconvénients de l'emmagasiner du charbon dans des cuves remplies d'eau. La quantité d'eau absorbée par le charbon est de 7,6 0/0 après huit semaines de contact avec l'eau ; quant aux autres composants du charbon ils ne varient pas sensiblement.

P. CARRÉ.

Nouveaux dissolvants et moyens d'extractions (*Consortium für elect. Ind. ; Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1095-1096 ; 11. 1907). — Les dér. chlorés suivants : dichloréthylène $C_2H_2Cl_2$ (ébull. 55°), trichloréthylène C_2HCl_3 (ébull. 88°), perchloréthylène C_2Cl_4 (ébull. 121°), tétrachloréthane $C_2H_2Cl_4$ (ébull. 147°), pentachloréthane C_2HCl_5 (ébull. 159°), qui se préparent facilement à partir du chlore et de l'acétylène, peuvent être employés comme solvants pour extractions. Ils n'attaquent pas sensiblement les appareils en fer, cuivre, plomb ou zinc, en présence d'eau. Le trichloréthylène peut avantageusement remplacer le tétrachlorure de carbone, il est, comme lui, ininflammable, et ne possède pas son action narcotique. Le tétrachloréthane peut être employé pour l'extraction des graisses, des huiles et des résines, à la place du chloroforme, pour dissoudre l'acétate de cellulose, dans la fabrication de la soie artificielle (Lederer, D. R. P., p. 175, 379). On peut aussi l'utiliser comme solvant du chlore, dont il dissout trente fois son volume.

P. CARRÉ.

Contribution à l'étude du coton nitré; H. MOSENTHAL et W. MASSOT (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 1970-1977; 11.1907). — La solubilité de la nitrocellulose dans un mélange de 2 vol. d'éther pour 1 vol. d'alcool est maximum pour une teneur de 12 à 12,5 0/0 d'azote; on trouvera dans le mémoire original un tableau de la solubilité et de la viscosité des nitrocelluloses préparées avec différentes celluloses, pour des teneurs en azote comprises entre 11 et 13,5 0/0 environ.

D'après Morton et Liebschütz (*Mon. Scientif.*, 1891, 119) il est possible de distinguer les celluloses tétra, penta et hexanitrées par l'examen en lumière polarisée. Les auteurs trouvent, ainsi que Lunge et Weintraube, que les colorations observées dépendent plutôt du procédé de préparation de la nitrocellulose que de la teneur en azote; ils donnent un tableau de ces colorations. Le triacétate de cellulose de Cross présente une coloration bleu clair, de même que les nitrocelluloses à haute teneur en azote; le monoacétate se comporte comme la cellulose.

Les auteurs ont aussi déterminé quelques constantes physiques de nitrocelluloses dont la teneur en azote varie entre 11 et 13,5 0/0. Les nombres trouvés sont assez voisins pour des teneurs voisines en azote; ils ne varient pas d'une façon régulière avec le chiffre d'azote, mais dépendent plutôt de la préparation de la nitrocellulose. Nous reproduirons quelques-unes de ces constantes : $D = 1,653$ (11,1 0/0 N); $1,681$ (12,37 N); $n_D = 1,5059$ (13,5 0/0 N), $1,5145$ (11,96 N); $\alpha_D = + 19^{\circ},2$, $- + 25^{\circ},3$ (12,44 0/0 N).

P. CARRÉ.

Contribution à l'étude des hydrocelluloses et des hydrates de cellulose; C. G. SCHWALBE (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 2166-2172; 12.1907). — Les hydrocelluloses et les hydrates de cellulose doivent être considérés comme deux classes de corps bien distinctes. Comme type d'hydrate de cellulose, on peut citer le coton mercerisé, pour lequel l'auteur confirme la formule de Mercer ($C^6H^{10}O^5$)₂ + H^2O .

Les hydrates de cellulose, les hydrocelluloses et les oxycelluloses peuvent se distinguer par la coloration jaune qu'ils donnent avec les alcalis et par leur action réductrice. Les celluloses et leurs hydrates n'ont que peu ou pas d'action réductrice; elles donnent avec les alcalis une coloration très faible. Les hydrocelluloses et leurs hydrates sont nettement réductrices et ne donnent avec les bases qu'une coloration très faible. Les oxycelluloses et leurs hydrates sont fortement réducteurs et donnent avec les bases une

forte coloration jaune. On trouvera dans le même original un tableau donnant le pouvoir réducteur et l'état d'hydratation de divers produits industriels (coton mercerisé, soie Chardonnnet, papier filtre, oxycelluloses, etc.).

P. CARRÉ.

Progrès réalisés par l'industrie du cuir; Edm. STIASNY (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1179-1181; 1196, 1198; 1206, 1207; 1217, 1219; 1241, 1243; 1270, 1271; 1281, 1282; 12.1907). — Résumé bibliographique des travaux parus sur la question depuis 1900.

P. CARRÉ.

Sur les boissons non alcoolysées; A. MEZGER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 2116-2121; 12.1907). — Sous le nom de boissons non alcoolisées, on fabrique actuellement en Allemagne différentes boissons à teneur très faible en alcool; elles ne renferment, en effet, que 0,5 0/0 d'alcool environ (de 0,05 à 0,69). Elles se préparent de différentes façons. Les unes proviennent des boissons fermentées, vin, bière, privées d'alcool par un courant d'air dans le vide; d'autres résultent de la fermentation des jus sucrés par des microorganismes ne développant pas d'alcool; d'autres sont des jus sucrés pasteurisés; mais ces derniers présentent un goût moins agréable. Ces boissons sont ensuite traitées par un courant de gaz carbonique pour les rendre plus agréables. D. R. P., 130625; 149322; 151123; 160496; 160497; 162486; 162622; 167491; 173898.

P. CARRÉ.

Progrès réalisés dans le domaine des matières alimentaires en 1995-1906; H. KUTTENKENLER (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1239-1241, 1254-1255, 1268-1270; 12.1907). — Résumé bibliographique des travaux parus sur la question.

P. CARRÉ.

Sur l'emploi des matières colorantes dérivées du goudron de houille en peinture; A. EIBNER (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1252-1253, 1267-1268, 1279-1280, 1293-1294; 12.1907). — L'auteur examine les conditions que doivent remplir les colorants organiques insolubles dans l'eau, qui sont employés en peinture, ainsi que la forme sous laquelle ils doivent être employés.

La comparaison des stabilités à la lumière d'un certain nombre de colorants du groupe du triphénylméthane et du groupe des azoïques, montre que certains de ces colorants (rouge quinoléine, vert malachite, ponceau, jaune quinoléine, etc...) sont plus stables que certains colorants organiques naturels et parfois même que cer-

taines couleurs minérales, comme les jaunes de chrome et de cadmium. Si l'alizarine artificielle est moins résistante à la lumière que l'alizarine naturelle, cela doit tenir à la présence de la purpurine, car cette dernière est moins stable à la lumière que l'alizarine pure. Les colorants organiques laqués sur substances minérales (silicate d'alumine par exemple) sont plus résistants à la lumière qu'à l'état de pureté. L'intensité de coloration des colorants organiques oblige à les diluer dans une autre substance (céruse ou autre) qui compense en même temps leur faible pouvoir couvrant. Ils sont en outre d'autant plus aptes à être employés en peinture que la stabilité de leur laque est plus grande ; le rouge Lithol par exemple (diazole de l'acide β -naphylaminesulfonique sur β -naphtol) remplit bien les conditions voulues ; il en est de même de quelques colorants du groupe de l'antraquinone, de l'indanthrene et du flavanthrène. L'auteur termine en indiquant les essais auxquels on doit soumettre un colorant organique avant de l'utiliser en peinture ; ces essais se déduisent facilement de ce qui précède.

P. CARRÉ.

APPAREILS

Bain d'air et plaques chaudes ; E. D. CAMPBELL (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 283-286 ; 3.1907). — On trouvera au mémoire original la description et le dessin de cet appareil qui permet d'obtenir la température de 375°.

Les oxalates des terres rares sont complètement dissociés en carbonates normaux et basiques facilement solubles à 305-335°. L'appareil convient très bien pour les évaporations qui nécessitent une température supérieure à celle du bain-marie.

O. BOUDOUARD.

Appareils (*Zeit. f. angew. Chem.*, 1894-1899 ; 10.1907). — Hermann J. Reiff décrit un nouveau manomètre avec jauge, pour la mesure des basses pressions. — Francis C. Frary décrit un dispositif qui permet d'effectuer rapidement les analyses électrolytiques sans employer d'électrode tournante. Il consiste à entourer le vase dans lequel se fait l'électrolyse, d'un solénoïde.

P. CARRÉ.

Appareils ; Josef SCHMIDT (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 2027-2028 ; 11.1907). — Description d'un appareil à distillation avec réfrigérant à air pour les dosages d'azote (Kjeldahl).

P. CARRÉ.

Appareils (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 20, p. 2245-2247, 2250-2252 ; 12.1907). — Poda décrit un thermostat permettant de maintenir une température de 15°. — G. Lindner discute avec Schulze-Pillot des avantages des exhausteurs D. T. S.

P. CARRÉ.

Appareils (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1062-1063 ; 10.1907). — O. Sackur décrit un régulateur automatique pour l'obtention d'un courant constant avec une tension variable.

P. CARRÉ.

Nouvelle pompe à vide (*Chem. Zeit.*, t. 31, p. 1172 ; 11.1907). — Description d'une pompe à vide construite par la maison Gustav Christ et C^e, Berlin. Elle peut donner un vide de 1 mm. de mercure dans un espace sec.

P. CARRÉ.

CHIMIE GÉNÉRALE

Etudes sur l'affinité chimique (I); J. N. BRONSTED (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 371-382; 18.4.1906). — L'auteur établit, par application des deux principes de la thermodynamique, une relation permettant de calculer l'affinité dans le cas d'une réaction de transformation, connaissant la courbe des chaleurs de réaction relative à la réaction considérée, ainsi que la température de transformation. Il étudie ensuite, pour vérifier cette théorie, la transformation allotropique réversible du soufre octaédrique en soufre prismatique. Il trouve, pour la quantité de chaleur mise en jeu par cette transformation, 2.40 cal. par gr. de soufre; pour le degré de condensation du soufre en solution dans le benzène ou le chloroforme, la formule moléculaire S^8 ; pour le rapport de la solubilité de S prismatique à celle de S octaédrique, dans divers dissolvants, des nombres variant de 1.2 à 1.4; pour l'affinité de transformation aux températures variant de 0° à 25°, 3, des nombres variant de 0,718 à 0,569.

M. VÈZES.

Sur la nature de la valence; W. J. POPE et W. BARLOW (*Chem. News*, t. 96, p. 79-82 et 90-92; 8.1907). — Note d'ordre entièrement théorique.

A. HÉBERT.

Recherches sur les variations de poids accompagnant les transformations chimiques (II); H. LANDOLT (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 589-621; 8.6.1906). — Suite des recherches, déjà classiques, publiées par le même auteur en 1893, sur la question de savoir si le poids total d'un système de corps reste rigoureusement le même, lorsque ce système, enfermé dans un vase parfaitement clos, y subit une transformation chimique (précipitation de Ag par l'action de $Ag^+SO_4^-$ sur un excès de $FeSO_4$; précipitation de I par l'action de HIO_3 sur un excès de HI; action de I sur $Na^+SO_3^-$; action de KOH sur l'hydrate de chloral — toutes ces réactions s'effectuant par le simple mélange de deux solutions aqueuses; enfin, dissolution de l'hydrate de chloral solide dans un excès d'eau). Dans ces recherches, l'auteur avait obtenu, pour les deux premières de ces réactions, une diminution du poids total, généralement supérieure aux erreurs de pesée; mais les

résultats fournis par les autres réactions (tantôt augmentation, tantôt diminution de poids), et l'absence de proportionnalité entre la masse réagissante et la variation observée, l'avaient empêché de conclure avec certitude. — Les recherches actuelles, faites avec des précautions minutieuses pour lesquelles nous renvoyons le lecteur au mémoire original, et portant sur un plus grand nombre de réactions différentes (14), le conduisent à des conclusions plus certaines. Sur les 75 expériences faites, 61, soit 81 0/0, manifestent une diminution du poids total. Dans quelques-unes (notamment pour les deux premières réactions citées plus haut), cette diminution est notablement supérieure aux erreurs d'expérience : de 0^{mg},047 à 0^{mg},199, la limite supérieure des erreurs d'expérience étant 0^{mg},03, valeur obtenue en mélangeant, dans les mêmes vases, des corps sans action chimique (eau et eau, eau et huile de paraffine, eau et mercure, argent et solution de sulfate ferrique, etc.). Il n'est donc pas douteux que ces deux réactions au moins s'accompagnent d'une réelle diminution de poids.

M. VÈZES.

Réactions chimiques entre les sels à l'état solide ; Edgar Philip PERMAN (*Chem. News*, t. 96, p. 3-7 ; 7.1907). — L'auteur a effectué sur ce sujet, au moyen de dispositifs spéciaux, un certain nombre d'expériences dont les résultats peuvent se résumer ainsi :

1° Les sels à l'état solide habituel, et non spécialement séchés, subissent la double décomposition quand ils sont mélangés. — 2° Les réactions entre les sels solides sont favorisées par la chaleur, par la pression ou la percussion, par le mélange et l'agitation. — 3° La solubilité et la volatilité des sels augmentent considérablement la vitesse de réaction. — 4° En l'absence complète d'eau ou d'un autre solvant ionisant, il ne se produit aucune réaction.

Les réactions entre les sels solides seraient donc de même nature que celles qui ont lieu entre les sels en solution ; la quantité d'eau nécessaire pour amorcer la réaction est extrêmement faible et son action consiste probablement à ioniser les sels.

L'eau qu'ils retiennent forme sans doute une pellicule à la surface des sels et cette pellicule, dissolvant une certaine quantité des sels, provoquerait leur interr réaction. Ce fait expliquerait l'action de la chaleur qui agirait en augmentant la quantité des sels dissous et en augmentant aussi leur volatilité, s'ils possèdent une tension de vapeur appréciable. La pression agirait également en favorisant la dissolution et en accentuant le contact

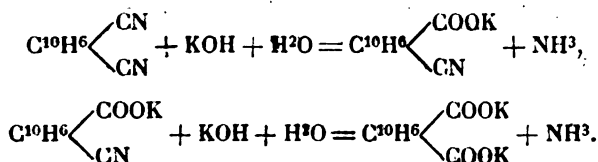
des surfaces des sels solides ; la volatilité des sels aurait un effet analogue.

A. HÉBERT.

Phénomènes de solidification des sels minéraux et de leurs mélanges (1) : solidification des sels purs et phénomènes thermiques qui l'accompagnent ; W. PLATO (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 721-737 ; 26.6.1906). — L'auteur détermine, au moyen d'un appareil dont on trouvera la description détaillée, avec figures, dans le mémoire original, les courbes de refroidissement de quelques sels fondus (NaCl , KCl , SrCl_2 , BaCl_2 , CaCl_2). Il étudie l'influence exercée sur ces courbes par les conditions extérieures, et notamment par la façon dont le refroidissement est obtenu (suppression complète de la source de chaleur, réduction constante ou réduction progressive de son intensité). Le dernier de ces procédés permet d'évaluer numériquement les modifications imposées à la courbe par la masse du corps refroidi, par la vitesse de refroidissement, par les données thermiques, et fournit par conséquent le moyen de déduire la valeur de ces données de l'étude des courbes de refroidissement. Les résultats ainsi obtenus, contrôlés par une expérience calorimétrique directe, ont donné une concordance satisfaisante.

M. VÈZES.

Cinétique des réactions consécutives ; Félix KAUFLEB (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 502-510 ; 18.5.1906). — Etude théorique et expérimentale de la saponification du dicyano-2.7-naphtalène, qui s'effectue en deux phases :



Si l'on appelle K_1 , K_2 les constantes de vitesse de ces deux réactions, la théorie indique que le rapport $\frac{K_1}{K_2}$ doit être indépendant des concentrations des matières réagissantes. L'auteur trouve pour ce rapport, dans deux expériences effectuées à la même température (126°), mais avec des concentrations différentes, les valeurs 6,2 et 5,7 ; une autre expérience, effectuée à une température un peu inférieure (121°) lui donne la valeur 7,8 pour le même rapport : il estime que ces nombres sont suffisamment

concordants pour que le rapport $\frac{K_1}{K_2}$ puisse être considéré comme indépendant des concentrations.

M. VÈZES.

Rectification à un mémoire intitulé : « Vitesse de réaction et énergie libre » ; Erich BRUNNER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 635 ; 8.6.1906). — Voir le mémoire en question (*Bull. Soc. chim.*, t. 36, p. 994). L'opinion que l'auteur y avait émise — que l'équation

$$\text{Vitesse de réaction} = \frac{\text{résistance chimique}}{\text{force chimique}}$$

n'est pas applicable dans le cas des concentrations variables — est actuellement reconnue par lui comme inexacte, car elle suppose à tort que la résistance chimique ne dépend pas des concentrations des corps réagissants : or, cette constance de la résistance chimique est, d'après les analogies, peu vraisemblable, et n'a d'ailleurs jamais été observée.

M. VÈZES.

Equation d'une courbe eutectique idéale dans un système ternaire, et son emploi pour le calcul du point de transformation de deux isomères en présence de leur solution ; J.-J. van LAAR (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 64-70 ; 20.3.1906). — Mémoire théorique.

M. VÈZES.

Poids moléculaire du β -naphtol en solution dans le naphthalène solide ; Edgar Philip PERMAN et John Hughes DAVIES (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1114-1118 ; 7.1907). — Les tensions de vapeur du naphthalène solide, du β -naphtol et de mélanges isomorphes de ces substances, à 70°, ont été déterminées en aspirant un volume connu d'air à travers une spirale de verre contenant la substance solide et en déterminant la perte de poids. Les moyennes obtenues pour ces tensions de vapeur étaient :

Pour le naphthalène	^{mm.} 3,751	de mercure
Pour le β -naphtol.....	0,1134	—
Pour une sol. solide de 5 p. de β -naphtol pour 100 p. de naphthalène.	^{mm.} 3,592	
— 10	100	— 3,478
— 15	100	— 3,389

Les poids moléculaires calculés correspondants pour ces mélanges sont 151 ; 174,6 et 194,1. Puisque le poids moléculaire normal du β -naphtol est de 144, ces expériences montreraient

qu'en solution solide diluée, le β -naphtol possède le même poids moléculaire qu'à l'état gazeux, tandis qu'il s'associe en solutions plus concentrées.

A. HÉBERT.

Signification de la discontinuité de la première dérivée de la pression en fonction de la température, dans la démonstration de la règle des phases ; N. SCHILLER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 451-454 ; 30.1.1906).

Conséquences de la règle des phases ; A. BYK (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 250-256 ; 6.4.1906). — Mémoire théorique.

M. VÈZES.

Sur les équilibres dissimulés dans la section PX d'un système binaire résultant de la présence d'une matière solide ; A. SMITS (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 498-509 ; 30.1.1906). — Contribution à l'étude des lignes PX et PT dans le cas où deux substances forment une combinaison qui se dissocie dans la phase liquide et dans la phase gazeuse ; A. Smits (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 513-531 ; 13.2.1906). Mémoires théoriques.

M. VÈZES.

Nouvelle méthode pour l'étude des équilibres gazeux à haute température ; Leo LOWENSTEIN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 715-726 ; 13.3.1906). — La méthode employée par l'auteur consiste à utiliser un vase en platine, porté au rouge vif, comme paroi semi perméable, qui laisse passer H, mais non O, Cl, H²O, HCl, etc. On peut ainsi doser, dans un mélange gazeux, l'hydrogène avec une exactitude de 0,001 0/0. Comme application, il mesure la dissociation de l'eau (0,102 C/O à 1432°, 0,518 0/0 à 1968°), et celle du gaz chlorhydrique (0,274 0/0 à 1537°).

M. VÈZES.

Recherches sur l'état des systèmes liquide-vapeur (II) ; A. SCHUKAREW (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 99-112 ; 20.3.1906). — Suite d'un travail déjà analysé (*Bull. Soc. Ch.*, t. 32, p. 605). Par des mesures calorimétriques portant sur l'isoamylène, l'éther éthylique, l'isopentène, l'auteur aboutit aux conclusions suivantes. Les isothermes de l'énergie interne, au dessous du point critique (système à deux phases), sont en général courbées du côté de l'axe des abscisses. Cette courbure subsiste au point critique et même notablement au delà. Quand la température s'élève, elle change

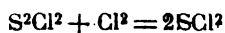
de sens, les isothermes tournant leur concavité vers l'axe des abscisses. Il en résulte qu'il existe pour chaque vapeur une température où la relation entre l'énergie interne et le volume peut être représentée par une droite, et où, par conséquent, l'équation de van der Waals est rigoureusement applicable. L'auteur propose d'appeler cette température : température de van der Waals ; elle est au dessous de 240° pour l'éther, vers 300° pour l'isopentane.

M. VÈZES.

Recherches sur l'état des systèmes liquide-vapeur (III) ; A. SCHUKAREW et Marie TSCHUPROWA (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 125-127 ; 20.3.1906). — Complément au mémoire précédent. Les auteurs ont appliqué les mêmes méthodes à l'étude des mélanges d'isopentane et d'éther éthylique, à la température de 235°, qui correspond à la « température de van der Waals » de l'éther. Ils constatent que l'énergie interne du mélange des deux vapeurs diffère de la somme des énergies internes des deux composants ramenés au même volume. La différence est positive, c'est-à-dire que le mélange des deux vapeurs s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

M. VÈZES.

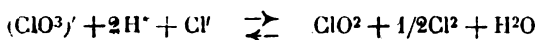
Recherches sur le système : Soufre-chlore ; A. H. W. ATEN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 55-97 ; 22.12.1905). — L'auteur étudie, par différentes méthodes physicochimiques, les états d'équilibre auxquels donnent lieu les systèmes formés de soufre et de chlore. Il détermine, aux températures de -20°, 0°, +20°, +40°, +85°, les tensions de vapeur des mélanges de composition comprise entre Cl² et S²Cl² ; il détermine en outre, à la température de 0°, les compositions correspondantes du liquide et de la vapeur, et conclut de l'ensemble de ces mesures que, outre la combinaison S²Cl², il existe à 0° une autre combinaison, de formule SCl², en partie dissociée. Il mesure les points d'ébullition, sous la pression constante de 740 mm., des mélanges en toute proportion de S et Cl, en déterminant dans chaque cas, outre la composition de la phase liquide, celle de la phase vapeur ; ces mesures, tout en confirmant l'existence de la combinaison SCl², montrent que S²Cl² éprouve, à l'ébullition, un commencement de dissociation ; elles indiquent en outre l'existence d'une autre combinaison, SCl⁴. Par voie dilatométrique, l'auteur confirme encore l'existence de la combinaison SCl², et détermine le mécanisme de sa formation : la réaction



est une réaction accélérée par catalyse, l'agent catalyseur paraissant être $\text{S}^{+}\text{Cl}^{+}$. Enfin, la mesure des points de solidification des mélanges obtenus en ajoutant à $\text{S}^{+}\text{Cl}^{+}$ soit du chlore, soit du soufre, confirme les résultats qui précèdent.

M. VÈZES.

La réaction entre les acides chlorique et chlorhydrique ;
R. LUTHER et F. H. Mac DOUGALL (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 477-484; 18.5.1906). — Reprenant l'étude, déjà faite par Sand (*Bull. Soc. Ch.*, t. 36, p. 1025) de la vitesse de réaction entre les acides chlorique et chlorhydrique, les auteurs constatent que, vers 75° , cette réaction est notablement ralentie par le chlore, la vitesse de réaction étant, toutes choses égales d'ailleurs, inversement proportionnelle à la racine carrée de la concentration du chlore. Ce résultat rend vraisemblable la production intermédiaire de l'état d'équilibre.



L'équation différentielle exprimant la marche de la réaction paraît être

$$\frac{d(\text{Cl}^2)}{dt} = K \frac{[(\text{ClO}^3)'] (\text{H}^+)^2 (\text{Cl}')^3}{\sqrt{(\text{Cl}^2)}}$$

résultat incompatible avec ceux obtenus par Sand.

M. VÈZES.

Sur les équilibres chimiques dans la réaction entre le sulfure de plomb et ses produits d'oxydation (II) ;
R. SCHENCK et W. RASSBACH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2947-2950; 22.6.1907). — Les auteurs avaient attribué antérieurement (*Bull.* (4), t. 4, p. 91) à la saturation de PbO fondu par SO^+Pb , le désaccord dans les tensions de SO^2 observées au contact des mélanges PbS , PbO et Pb , à t. soit croissantes, soit décroissantes. Le véritable p. de fus. de PbO étant très haut, 906° (Doeltz et Mostovitsch, *Métallurgie*, t. 4, p. 289) cette explication doit être abandonnée et les auteurs pensent qu'il y a là un équilibre entre le sulfate basique $\text{SO}^+\text{Pb.PbO}$ fondu et saturé d'oxyde au contact de PbO solide. On trouvera aussi un diagramme relatif aux diverses réactions possibles entre Pb , PbO , PbS , SO^+Pb et SO^2 .

L. BOURGEOIS.

Sur le dédoublement des cristaux mixtes hydratés (III) ;
R. HOLLMANN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 98-110; 22.12.1905). — Applications expérimentales des études théoriques faites dans les deux mémoires précédents (*Bull. Soc. ch.*, t. 30, p. 294 et t. 36,

p. 1002). L'auteur étudie à 0° et à 17° les états d'équilibre des mélanges de SO^4Cu , SO^4Mn et H^2O , qui peuvent donner lieu aux hydrates ci-après : sel clinorhombique à $7\text{H}^2\text{O}$, sel triclinique à $5\text{H}^2\text{O}$, sel triclinique à $7\text{H}^2\text{O}$. Il étudie de même, à 12°, 18°, 25°, 35°, 40° et 45°, le système SO^4Cu , SO^4Zn , H^2O , donnant lieu aux hydrates suivants : sel rhombique à $7\text{H}^2\text{O}$, sel clinorhombique à $7\text{H}^2\text{O}$, sel clinorhombique à $6\text{H}^2\text{O}$, sel triclinique à $5\text{H}^2\text{O}$. Des diagrammes résument les résultats obtenus et mettent en évidence les domaines de stabilité de chacun de ces hydrates. M. VÈZES.

Sur les cristaux mixtes de sulfate de manganèse et de sulfate de zinc entre 0° et 39° ; R. SAHMEN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 111-120 ; 22.12.1905). — Application de la même méthode au cas de $(\text{MnZn})\text{SO}^4$; mesures faites à 0°, 20°, 23°, 26°, 32° et 38°. Hydrates stables : sels clinorhombiques à $7\text{H}^2\text{O}$ et à $6\text{H}^2\text{O}$; sels rhombiques à $7\text{H}^2\text{O}$ et $4\text{H}^2\text{O}$; sel triclinique à $5\text{H}^2\text{O}$. Résultats analogues résumés en de nombreux diagrammes. M. VÈZES.

L'équilibre chimique entre les amalgames d'argent et une solution de nitrates d'argent et de mercure ; W. REINDERS (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 609-627 ; 13.2.1906). — Par des mesures de force électromotrice après agitation à la température constante de 25°, l'auteur détermine les états d'équilibre qui s'établissent entre un mélange d'argent et de mercure et une solution de leurs nitrates, lorsqu'on fait varier les proportions relatives des deux métaux. On constate ainsi l'existence de trois amalgames définis, les combinaisons Ag^3Hg^4 , Ag^3Hg^2 et vraisemblablement Ag^3Hg . Il ne paraît pas, en revanche, exister des combinaisons de la forme AgHg . Un graphique résume les résultats obtenus, qui concordent bien avec les prévisions théoriques. M. VÈZES.

Sur les actions catalytiques des métaux colloïdaux du groupe du platine (I) ; C. PAAL et C. AMBERGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2201-2208 ; 8.6.1907). — Etude quantitative de la décomposition de H^2O^2 par des sol. colloïdales des métaux du platine préparées suivant les procédés indiqués précédemment (*Bull.* (4), t. 2, p. 1357). Les préparations sont rendues bien plus actives, si on a soin de les régénérer par un traitement par l'hydrogène. L'iridium est le moins actif, puis viennent le platine, le palladium et enfin surtout l'osmium.

L. BOURGEOIS.

Sur les actions catalytiques des métaux colloïdaux du groupe du platine (II); C. PAAL et J. GERUM (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2209-2220 ; 8.6.1907). — Etude de la réduction du nitrobenzène à l'état d'aniline, par un courant d'hydrogène en présence d'une sol. colloïdale de palladium (*Bull.* (3), t. 34, p. 1277, et (4), t. 2, p. 1154) à des T. de 65-85°. La quantité de matière réduite varie avec celle du catalyseur présent et avec le temps. Le platine se montre moins actif que le palladium; l'action de l'iridium est assez capricieuse. Celle de l'argent et de l'osmium est très faible; quant au cuivre et à l'or, il sont tout à fait inactifs. L. BOURGEOIS.

L'isomorphisme et les propriétés thermiques des feldspaths : Arthur L. DAY et E. T. ALLEN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 1-54; 22.12.1905). — Les auteurs déterminent, par voie pyroélectrique, les points de fusion des principaux types de feldspaths et de leurs mélanges. C'est ainsi que les mélanges d'anorthite (feldspath calcique, $\text{Si}^2\text{O}^8\text{Al}^2\text{Ca}$) et d'albite (feldspath sodique $\text{Si}^2\text{O}^8\text{AlNa}$) donnent une courbe de fusion descendant régulièrement du point de fusion de l'anorthite pure (1532°) à celui de l'albite (vers 1220°), d'une façon presque rectiligne, sans donner lieu à aucun minimum, à aucun maximum, à aucun point anguleux. De plus, l'expérience montre que en chaque point de cette courbe, la phase solide fournit une phase liquide de même composition. Les feldspaths de cette série (feldspaths tricliniques) sont donc des solutions solides, formant une série de mélanges isomorphes, et pour lesquelles les deux courbes de fusion et de solidification se trouvent exceptionnellement rapprochées. M. VÈZES.

Sur la forme des courbes de fusion des solutions solides (ou mélanges isomorphes) dans un cas particulier; J. J. van LAAR (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 435-441; 18.5.1906). — L'auteur examine au point de vue théorique le cas particulier observé par Day et Allen dans le mémoire analysé ci-dessus. Si l'on appelle T_1 , T_2 , les températures absolues de fusion des deux constituants, et Q_1 , Q_2 , leurs chaleurs latentes (moléculaires) de fusion, les conditions nécessaires et suffisantes pour que les deux courbes de fusion et de solidification soient presque confondues en une droite unique sont que les rapports $\frac{Q_1}{T_1}$, $\frac{Q_2}{T_2}$ soient à peu près égaux, et que leur valeur soit petite, ainsi que celle de $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$. Or, dans le cas étudié par Day et Allen, où $T_1 = 1532 + 273 = 1805$ et

$T_2 = 1220 + 273 = 1493$, cette dernière condition est remplie, car $\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{312}{1805} = \frac{1}{6}$; mais, si nous ignorons la valeur Q_2 de la chaleur de fusion de l'albite, nous connaissons, grâce aux recherches de Vogt, celle Q_1 de l'anorthite : $Q_1 = 29200$ cal., de sorte que le rapport $\frac{Q_1}{T_1}$ possède la valeur très considérable $\frac{29200}{1805} = 16$ environ. Le résultat obtenu par Day et Allen est donc en désaccord complet avec les mesures de Vogt et avec les principes de la thermodynamique.

M. VÈZES.

Les relations entre la forme cristalline et la constitution chimique des substances minérales simples; William BARLOW et William Jackson POPE (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1150-1215; 7.1907). — Les auteurs montrent qu'il existe seulement deux assemblages homogènes simples internes de sphères égales : l'un d'eux possède la symétrie cubique holohédrique et l'autre, la symétrie hexagonale holohédrique avec le rapport des axes $a : c = 1 : 0,8165$. Ils montrent que les assemblages homogènes internes constitués par deux ou plusieurs espèces de sphères de grandeurs approximativement égales doivent être rangés dans l'un ou l'autre des types ci-dessus ou dans l'une de leurs combinaisons homogènes.

Toutes les formes cristallines connues présentées par les éléments peuvent être interprétées d'après les principes ci-dessus exposés; le dernier explique aussi comment les composés binaires formés de deux éléments de même valence, tels que les composés halogénés alcalins, cristallisent dans le système cubique; et comment l'iodure d'argent qui cristallise dans le système hexagonal présente le rapport des axes $a : c = 1 : 0,8196$.

L'examen des séries isomorphes de composés trihalogénés, auxquels appartiennent les composés CsI^3 et RbI^3 , montre que le rapport des axes de ces substances orthorhombiques s'accorde également avec les principes géométriques établis.

Les auteurs ont donné les descriptions des assemblages homogènes correspondant aux substances ci-dessus et à certains sels d'ammonium.

Enfin ils ont discuté les formes cristallines de certains chlorates, carbonates et nitrates.

A. HÉBERT.

Remarques sur l'action réciproque du corps dissous et du dissolvant ; N. SCHILLER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 455-462 ; 30.1.1906). — Mémoires purement théoriques. M. VÈZES.

Régularités dans l'absorption des gaz par les liquides ; L.-W. WINKLER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 344-354 ; 18.4.1906). — L'auteur a établi en 1882, une équation reliant, au point de vue de leur variation avec la température, la solubilité dans l'eau de certains gaz (H^2 , N^2 , CO , NO , O^2) à leur poids moléculaire et au coefficient de frottement interne de l'eau, et qui peut se résumer par la loi suivante : la variation du coefficient de solubilité avec la température est proportionnelle à la variation du frottement interne du dissolvant. Utilisant les données numériques déterminées depuis lors par divers auteurs pour l'argon, l'hélium, la vapeur de brome, H^2S , CO^2 , COS , CS^2 , N^2O , $CHCl^3$, C^2H^2 , C^2H^4 , C^2H^6 , il montre que la même relation est également applicable à ces divers gaz ou vapeurs. M. VÈZES.

La composition approximative des hydrates formés par divers électrolytes en solution aqueuse ; Harry C. JONES (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 385-434 ; 18.5.1906). — Voir sur le même sujet les travaux antérieurs de l'auteur et de ses collaborateurs, *Bull. Soc. Ch.*, (3) t. 34, p. 1067 ; t. 36, p. 576 ; (4) t. 2, p. 326. Le mémoire actuel est la conclusion de cette série de travaux, qui ont porté sur une centaine de combinaisons (acides, bases, sels, corps organiques neutres) et sur plus de quinze cents de leurs solutions aqueuses, en vue de vérifier l'hypothèse de Jones et Chambers (*Amer. Ch. J.*, t. 23, p. 89 ; 1900), qui voient, dans le minimum que présentent les courbes cryoscopiques et ébullioscopiques en solution concentrée, l'indice de l'existence de combinaisons complexes et instables entre le dissolvant et le corps dissous. La connaissance, pour chacun des corps considérés, de l'abaissement cryoscopique, de la conductibilité électrique et de la densité de ses solutions aqueuses concentrées, permet maintenant à l'auteur de calculer approximativement, pour chaque valeur de la concentration, la composition de l'hydrate existant dans la solution. Il constate ainsi une relation générale entre l'état dissous et l'état cristallisé : les corps qui, à l'état dissous, fixent le plus d'eau sont aussi ceux qui, à l'état solide, fixent le plus grand nombre de molécules d'eau de cristallisation. La quantité d'eau fixée par la substance dissoute croît avec la concentration. Le nombre de molécules d'eau que fixe une molécule du corps dissous croît au

contraire en général avec la dilution; dans quelque cas (pour les acides, p. ex.) il passe par un maximum pour une certaine valeur de la dilution, ce qui paraît pouvoir s'expliquer par l'hypothèse que l'ion H posséderait une faible tendance à se combiner à l'eau. — La faculté de donner des hydrates en solution aqueuse est peu répandue parmi les combinaisons organiques. — Quelques essais montrent que les mêmes phénomènes se produisent avec des solutions dans d'autres dissolvants que l'eau, par ex. l'alcool méthylique ou éthylique. — Les hydrates formés en solution aqueuse sont instables, surtout à chaud : ils sont détruits à l'ébullition, celle-ci éliminant toute l'eau de la dissolution, sauf celle retenue par le corps dissous comme eau de cristallisation. — En résumé, les molécules, comme les ions, contenus dans les solutions aqueuses, sont capables de s'unir à l'eau pour donner des hydrates; la composition de ces hydrates varie d'une façon continue jusqu'à un maximum, suivant la composition de la solution qui les contient.

M. VÈZES.

Sur la forme anormale des courbes de solubilité explicable par la formation d'hydrates en solution; J.-J. van LAAR (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 750-758; 13.8.1906). — Mémoire théorique.

M. VÈZES.

Sur la solubilité dans l'eau des dérivés halogénés des hydrocarbures; A. REX (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 355-370; 18.4.1906). — L'auteur détermine, au moyen d'un appareil, dont on trouvera la description, avec figures, dans le mémoire original, la tension de vapeur aux températures de 0°, 10°, 20°, 30°, ainsi que la solubilité dans l'eau, aux mêmes températures, des corps suivants : CH_3Cl , CHCl_3 , CCl_4 , CH_3Br , CH_3I , $\text{CH}_3\text{Cl}.\text{CH}_3\text{Cl}$, $\text{CH}_3.\text{CHCl}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$, $\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3\text{Br}$, $(\text{CH}_3)_2.\text{CHBr}$, $\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3\text{I}$, $(\text{CH}_3)_2.\text{CHI}$, CS_2 . Il montre ensuite que la relation de Winkler, exposée dans le travail analysé plus haut (p. 395), s'applique approximativement à ces corps : elle est donc à peu près valable pour la solubilité des liquides, comme elle l'est pour la solubilité des gaz. Il montre en outre que, pour des gaz ou vapeurs isomères, la variation relative de la solubilité avec la température est la même.

M. VÈZES.

Sur la théorie des influences de solubilité; M. LEVIN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 513-536; 8.6.1906). — Voir sur le même sujet *Bull. Soc. Ch.*, t. 36, p. 571 et 572. Les recherches de l'au-

teur portent sur la solubilité de l'acide picrique dans l'eau, et sur l'influence qu'exercent sur cette solubilité l'addition de sels (NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4 , LiCl , Li_2SO_4 , NH_4Cl) et de non électrolytes (matières sucrées). Ces derniers sont sans influence sensible. Au contraire, les électrolytes abaissent la solubilité de l'acide picrique : si l'on range les sels d'après la grandeur de l'abaissement de solubilité qu'ils produisent, la série ainsi obtenue ne diffère pas, au point de vue des anions, de celle que l'on obtient en étudiant de même l'action des sels sur les non-électrolytes; elle en diffère un peu, au contraire, au point de vue des cations. D'une façon générale, les abaissements observés dans le cas actuel sont plus forts que dans les cas de l'action d'un électrolyte sur un non électrolyte : les ions exercent donc sur le phénomène étudié une influence particulière. — Passant ensuite à la théorie de ce phénomène, l'auteur montre qu'il ne peut s'expliquer d'une façon satisfaisante ni par l'hypothèse d'une variation de la pression interne (théorie d'Euler), ni par celle d'une modification de l'état d'hydratation des ions (théorie de Rothmund), ni par celle de la formation d'ions complexes (théorie de Morgan et Kanolt); pour lui, l'influence de solubilité résulte d'un échange entre les deux corps dissous, ou plutôt entre leurs ions. M. VÈZES.

Sur la relation entre l'absorption et la tension superficielle : A. CHRISTOFF (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 622-631; 8. 6. 1906). — L'auteur mesure, à la température de 20° , la solubilité des gaz H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 et CO dans l'acide sulfurique concentré (de densité 1.839, correspondant par conséquent à 95.6 0/0 d'acide réel), ainsi que celle de l'air dans le même dissolvant. La solubilité de l'air dans l'acide sulfurique à ce degré de concentration (0.01703) est la même que dans l'eau (0.01704); pour les autres gaz étudiés, les solubilités dans ces deux dissolvants sont voisines, mais inégales : 0.01020 et 0.01930 pour H_2 ; 0.01555 et 0.01403 pour N_2 , etc. (De là résulte que l'on ne doit employer, pour dessécher des gaz que l'on désire très purs, que de l'acide sulfurique *préalablement bouilli*.) L'auteur étudie ensuite la solubilité des mêmes gaz dans des mélanges en diverses proportions d'acide sulfurique et d'eau. Il obtient ainsi pour ces divers gaz, en fonction de la teneur du dissolvant en acide sulfurique, des courbes de solubilité analogues, présentant toutes un minimum (vers le mélange à 50 0/0 d'acide) qui correspond au maximum de la courbe représentant les tensions superficielles des mêmes mélanges. Si l'on forme le produit du coefficient de solubilité de

l'un des gaz étudiés dans un certain mélange par la tension superficielle de ce mélange, on obtient, en faisant varier la teneur en acide sulfurique du mélange, des nombres qui, sans être égaux, sont du même ordre de grandeur. La relation entre la tension superficielle et la solubilité des gaz n'est donc qu'approchée.

M. VÂZES.

Détermination de densités de vapeur par la méthode de Victor Meyer modifiée par Nernst; Leo LOWENSTEIN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 707-714; 13.3.1907). — Au 5^e Congrès international de Chimie appliquée, Nernst a montré que la méthode de Victor Meyer pour la mesure des densités de vapeur (méthode par déplacement d'air) peut être appliquée avec une exactitude suffisante jusque vers 2000° grâce à l'emploi d'un vase en iridium. L'auteur montre qu'un vase en platine suffit, jusque vers 1700° tout au moins, et vérifie l'exactitude des résultats fournis par l'appareil ainsi modifié. Comme application, il détermine la dissociation de CO_2 à haute température, et trouve ainsi la valeur 0,4 0/0 à 1550°.

M. VÂZES.

L'acide carbonique liquide comme dissolvant; E. H. BUCHNER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 665-688; 13.3.1906). — L'étude de la solubilité, dans CO_2 liquide, de divers corps, solides et liquides, minéraux et organiques, conduit l'auteur à distinguer trois cas essentiels : 1° miscibilité complète à l'état liquide, et courbe de solubilité restant, dans toute son étendue, au-dessous de la ligne critique : c'est le cas pour le p.-dichlorobenzène, l'acide acétique, le camphre, l'alcool éthylique, le sulfure de carbone (Kuenen), l'éther, le pentane, l'amylène, l'acétylène, le benzène, le p.-xylène. 2° La courbe de solubilité coupe la ligne critique, il existe une solution saturée critique; c'est le cas pour la naphthaline, le phénanthrène, l'iodoforme, le p.-dibromo-benzène, le bornéol, les phénols substitués (sauf le nitrophénol), le p.-chloronitrobenzène, le p.-bromonitrobenzène, les dichloronitrobenzènes 1.2.3 et 1.3.2, les anhydrides phtalique et succinique, l' α -naphtylamine, l'urée, la benzamide, et presque toutes les substances minérales, les gaz exceptés. 3° Solubilité limitée des liquides : c'est le cas pour les alcools propylique, butylique et isobutylique, le bromoforme, pour lesquels la solubilité croît avec la température; et pour l'uréthane, le thymol, l'o.-nitrophénol, le nitrobenzène, les mono et dichloronitrobenzènes non signalés dans la catégorie précédente et l'o.-bromonitrobenzène, — pour lesquels la solubilité réciproque diminue quand la tempé-

ture s'élève. — Les substances volatiles, à l'exception de l'alcool et de l'eau, paraissent donc solubles en toute proportion dans CO_2 liquide; au contraire les substances peu ou point volatiles sont en général presque insolubles. Suivant la position du point de fusion, la substance solide peut rester en présence de la solution dans CO_2 , ou bien former une seconde couche liquide. Le premier cas se produit en général pour les combinaisons fondant à plus de 60° ; dans ces systèmes on rencontre aussi le phénomène découvert par Smits, d'une température critique en solution saturée (type éther-anthraquinone). Le type, jusqu'à présent assez rare, de courbes de séparation à point critique inférieur, est très fréquent parmi les mélanges de CO_2 liquide avec d'autres substances; dans plusieurs cas, ce point critique inférieur n'est observable que grâce à des phénomènes de surfusion. Par l'ensemble de ces propriétés, le gaz carbonique liquide se différencie fortement des autres gaz liquéfiés, comme SO_2 et NH_3 , qui dissolvent facilement les sels minéraux, ou comme HCl , HBr , HI , H_2S , dans lesquels beaucoup de corps organiques sont facilement solubles. Il se rapproche, au contraire, du cyanogène liquide, qui ne dissout, lui aussi, que très peu de corps.

M. VÉZES.

Les pressions critiques des solutions; M. CENTNERSZWER et A. PAKALNEET (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 303-314; 18.4.1906).

— Au moyen d'un appareil dont on trouvera la description, avec figure, dans le mémoire original, les auteurs déterminent les températures et pressions critiques de l'éther et de diverses solutions de triphénylméthane et de phénanthrène dans ce dissolvant. Ils parviennent ainsi aux constatations suivantes. — L'élévation de la pression critique est proportionnelle à la concentration de la dissolution. — L'abaissement relatif de la tension de vapeur est nul au point critique; il en est naturellement de même de l'élévation ébullioscopique. — La partie critique de la courbe limite d'une solution donnée peut être représentée par l'équation

$$\pi = \pi_0 + A(\theta - \theta_0).$$

La constante A est égale au quotient de l'élévation moléculaire de la pression critique par l'élévation moléculaire de la température critique. — Les solutions de substances peu volatiles appartiennent au même groupe de mélanges binaires, donnant lieu à une condensation rétrograde de première espèce aussi bien à température constante que sous pression constante.

M. VÉZES.

Sur la température critique des solutions (II) : la règle de Straus et Pawlewski ; M. CENTNERZWER et M. ZOPPI (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 689-705 ; 13.3.1906). — Suite du travail déjà analysé (*Bull. Soc. ch.*, (3) t. 34, p. 1153). Straus et Pawlewski ont énoncé en 1881 la règle suivante, qui a été plusieurs fois vérifiée depuis : la température critique d'un mélange de deux substances volatiles est comprise entre les températures critiques des constituants, et peut s'en déduire par la règle des mélanges. Les auteurs montrent que cette règle tombe en défaut, non seulement au point de vue quantitatif, mais même au point de vue qualitatif, dans le cas des mélanges d'éther éthylique et d'alcool méthylique : les températures critiques de ces mélanges sont plus faibles que celles que l'on peut calculer par la règle des mélanges, et même, dans certains cas, plus faibles que la température critique de l'éther pur ; leur ligne critique passe en effet par un minimum. Il en est de même de leur ligne d'ébullition. Tous les mélanges de concentration comprise entre celle qui correspond au minimum de la ligne critique et l'alcool méthylique pur, donnent lieu à la condensation rétrograde de première espèce. La loi du diamètre rectiligne paraît s'appliquer bien à ces mélanges. Le point critique correspond à un point d'inflexion de la courbe des densités. Le mélange d'éther et d'alcool méthylique s'effectue avec contraction notable.

M. VÈZES.

Sur les tensions de vapeur ; H. v. JUPTNER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 738-752 ; 26.6.1906). — L'étude des tensions de vapeur de divers corps (C^6H^5F , Hg, Ar, Xe, CO^2 , H^2O), mesurées par divers auteurs dans de larges intervalles de température et, dans la plupart des cas, jusqu'au voisinage du point critique, conduit l'auteur aux conclusions suivantes. Comme on le sait déjà, la loi des états correspondants n'est applicable qu'à certains groupes de corps. Comme l'a déjà montré Happel (*Drud. Ann.*, t. 13, p. 340 ; 1904), la soi-disant constante f de l'équation empirique de van der Waals

$$\log \pi = f \left(1 - \frac{1}{\theta} \right)$$

(où π et θ représentent les rapports $\frac{P}{P_k}$ et $\frac{T}{T_k}$ de la tension de vapeur

P d'un corps à sa pression critique P_k , et de la température absolue correspondante T à la température critique T_k du même corps) varie, non seulement avec le corps considéré, mais aussi avec la

température. Cette variation avec la température n'est pas régulière ; quand la température s'élève et se rapproche du point critique, f diminue, passe par un minimum f_1 , puis augmente. La valeur de ce minimum et celle de la température θ_1 correspondante varient avec le corps considéré. La décroissance de f (pour $\theta < \theta_1$) se fait suivant une droite ; sa croissance (pour $\theta > \theta_1$), suivant un arc de cercle dont le rayon et le centre varient avec le corps étudié. Les arcs de cercle relatifs aux corps étudiés paraissent se couper au même point pour $\theta = 1$, c'est-à-dire au point critique ; leurs centres paraissent se trouver sur une même droite horizontale. Enfin, les courbes relatives aux éléments mono-atomiques (Hg, Ar, Xe) sont très voisines ; le rayon du cercle et la distance de son centre à l'axe des ordonnées croissent avec le nombre d'atomes contenus dans la molécule : l'eau fait exception à cette dernière règle, ce qui permet de présumer une complexité moléculaire assez grande [peut-être $(\text{H}_2\text{O})_6$].

M. VÈZES.

Sur la grandeur moléculaire de quelques sels dans la pyridine ; P. WALDEN et M. CENTNERSZWER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 321-343 ; 18.4.1906). — Les auteurs déterminent, par la méthode ébullioscopique, la grandeur moléculaire des sels ci-après, en dissolution dans la pyridine : HgCl_2 , HgBr_2 , HgI_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{HgCl}(\text{C}_2\text{H}_5)$, KHgI_3 , NO_3Ag , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$, FeCl_3 . Ils déterminent d'abord la constante ébullioscopique de la pyridine, pour laquelle divers auteurs ont donné des valeurs variant de 28,1 à 30,7, et trouvent un nombre encore plus faible, 27,1 ; ils montrent en outre que la présence d'impuretés dans la pyridine (homologues, eau) modifie sensiblement cette valeur, ce qui peut suffire à expliquer les divergences des auteurs. — La mesure du poids moléculaire des sels de mercure cités plus haut ne permet pas aux auteurs de retrouver le résultat très singulier signalé récemment par Schröder pour ces sels étudiés ébullioscopiquement dans la pyridine : un *abaissement* du point d'ébullition. Tout au contraire, ces sels, loin de présenter l'anomalie signalée à tort par cet auteur, ont en solution étendue une *élévation* ébullioscopique correspondant à leur poids moléculaire normal ; ce n'est qu'en solution concentrée que l'on observe une diminution du poids moléculaire, c'est-à-dire une valeur de i supérieure à l'unité, bien que la conductibilité électrique, qui est faible, et la dissociation électrolytique aillent en diminuant d'une façon continue. — Les électrolytes binaires, comme NO_3Ag , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$, ont en solution concentrée des poids mol. supérieurs à leur poids mol. normal ; par suite, $i < 1$, bien que ces sels soient

essentiellement de bons conducteurs, fortement dédoublés en ions dans les conditions normales. — Les sels se comportent donc, en dissolution dans la pyridine, comme en dissolution dans SO^2 liquide; la plupart des phénomènes (polymérie de certaines molécules salines, association entre certains sels et le dissolvant) que les auteurs ont observés autrefois avec SO^2 se retrouvent avec la pyridine. Enfin les anomalies présentées par la pyridine et SO^2 s'expliquent bien par la théorie de Jones et Getman (*Bull. Soc. ch.*, (3) t. 34, p. 1067, et t. 36, p. 546).

M. VÈZES.

Chaleur de formation du phosphore d'azote; A. STOCK et F. WREDE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2923-2925; 22.6.1907). — La combustion de P^3N^5 (Stock et Grüneberg, *Bull.* (4), t. 4, p. 86) en bombe dans l'oxygène sec à 50 atm. fournit de l'azote, P^2O^5 et un peu de NO. On a trouvé 473,2 cal. à vol. constant et 474,7 cal. à pression constante, ce qui, d'après les chal. de combustion du phosphore 370,8 et 363,4 cal., porte la chaleur de formation de P^3N^5 à 81,5 ou 70,4 cal., suivant qu'on est parti du phosphore blanc ou du phosphore rouge.

L. BOURGEOIS.

Remarque sur le travail de MM. Th. W. Richards, L. J. Henderson et G. S. Forbes « sur l'élimination de la variation consécutive du thermomètre en calorimétrie »; **W. JAEGER et H. Von STEINWEHR** (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 428-432; 30.1.1906). — Critique du mode de correction employé par les auteurs précités.

M. VÈZES.

Sur l'hydratation des ions (I); Gustav BUCHBOCK (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 563-588; 8.6.1906). — Par des mesures de nombres de transport, faites au moyen d'un dispositif spécial (voir les figures) permettant d'atténuer le plus possible les courants secondaires et de réaliser de grandes variations de concentration, l'auteur étudie l'état d'hydratation des ions en solution aqueuse: appliquant la méthode employée depuis 1900 dans le même but par Nernst et ses élèves, il opère sur des solutions d'un électrolyte (HCl) contenant aussi un non-électrolyte (mannite, résorcine), de telle sorte que les variations de concentration que peut éventuellement subir ce dernier pendant l'électrolyse lui indiquent si une partie de l'eau prend, ou non, part au transport, et par suite se trouve, ou non, fixée sur les ions transportés. Il constate ainsi que, dans les deux cas étudiés, il y a bien, en effet, transport d'une partie de l'eau et, par suite, hydratation des ions de HCl; mais le

rapport des degrés d'hydratation des deux ions n'est pas constant : il dépend aussi bien de la concentration du non-électrolyte que de celle de HCl. Par extrapolation, il arrive à cette conclusion que, lorsque la concentration du non-électrolyte devient infiniment petite, la quantité d'eau transportée est indépendante de sa nature. Le rapport de l'hydratation de l'ion Cl à celle de l'ion H, comme aussi les valeurs absolues de ces deux hydratations, vont en croissant avec la dilution de HCl : à la limite, quand cette dilution croît indéfiniment, on peut admettre que l'ion chlore est associé à 4 molécules d'eau, et l'ion hydrogène à une seule.

M. VÈZES.

Sur les dissolvants et ionisants organiques (II) : Mesures de conductibilité ; P. WALDEN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 129-230 ; 3.1.1906). — Suite d'un travail déjà analysé (*Bull. Soc. Ch.*, t. 34, p. 1066). L'auteur mesure la conductibilité électrique des solutions d'iodure de tétréthylammonium dans les corps suivants : Alcools méthylique, éthylique ; glycol ; aldéhydes éthylique, propylique, isovalérique, benzoïque, salicylique, anisique, furfurol ; acides acétique, thioacétique ; anhydrides acétique, isobutyrique, citraconique ; chlorure d'acétyle, bromure d'acétyle ; cyanacétates de méthyle et d'éthyle ; benzoylacétate d'éthyle, malonate de méthyle ; azotate d'éthyle, sulfites d'éthyle symétrique et dissymétrique, sulfates de méthyle et d'éthyle ; borate de méthyle ; amide formique, phénylhydrazine, acétonitrile, propionitrile, benzonitrile, cyanure de benzyle, nitrile glycolique, nitrile lactique, cyanure d'éthylène, sulfocyanates de méthyle, éthyle ; méthyl- et éthylsénévols ; sulfure de méthyle, mercaptan éthylique ; nitrométhane, nitrobenzène, nitrosodiméthylène, formaldoxime, acétone, acétylacétone, épichlorhydrine. De la comparaison des nombres ainsi obtenus sous des dilutions très variées et aux températures de 0° et 25°, l'auteur conclut que le pouvoir dissociant des dissolvants organiques dépend surtout des groupes carboxyle, hydroxyle, cétone, aldéhyde, c'est-à-dire de groupes oxygénés ; également de groupes azotés ou sulfurés (cyanures, sulfocyanates, isosulfocyanates, corps nitrés et sulfonés, amides) : ce sont ainsi les éléments polyvalents O, N et S qui paraissent régir le pouvoir dissociant des solvants organiques comme ils régissent leur pouvoir diélectrique.

M. VÈZES.

Sur les dissolvants et ionisants organiques (III) : frottement interne et sa relation avec la conductibilité ; P. WALDEN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 207-249 ; 6.4.1906). — L'auteur détermine le coefficient de frottement interne des dissolvants énumérés dans le mémoire précédent : les nombres trouvés pour ces

divers dissolvants sont très variables et s'étagent de 0.57 à 0.0028. Ils vont tous en diminuant quand la température s'élève, mais le coefficient de température a une valeur différente pour chacun des dissolvants considérés ; il est en général d'autant plus grand que le coefficient de frottement interne est lui-même plus grand. Il ne paraît y avoir aucune relation entre la grandeur du frottement interne et celle du facteur d'association ; aucune relation non plus avec le volume moléculaire et la constante diélectrique. En revanche, la nature chimique du dissolvant a une influence énorme sur la grandeur de son frottement interne : le frottement interne est ainsi une propriété essentiellement constitutive. Il va en croissant pour les diverses fonctions étudiées, quand on les range dans l'ordre suivant : aldéhydes, cétones, nitriles, chlorures d'acides, sénévol, corps nitrés, sulfocyanates, acides, alcools. — L'auteur mesure ensuite le frottement interne de divers mélanges de dissolvants, et constate qu'il ne peut généralement pas être calculé par la règle des mélanges, tandis que la densité obéit très sensiblement à cette règle. — Enfin il fait des mesures analogues sur des dissolutions d'iodure de tétréthylammonium et de divers autres sels dans les différents dissolvants étudiés, et déduit de leur comparaison les conclusions suivantes. Le frottement interne, comme la conductibilité, dépend de la nature du dissolvant. Pour un même dissolvant, la conductibilité-limite est très grande quand le frottement interne est petit, et *vice versa*. Si l'on range les dissolvants dans un ordre tel que leurs frottements internes aillent en croissant, leurs conductibilités-limites vont en décroissant. Enfin, pour un même électrolyte (p. ex. $N(CH_3)_4I$), le produit du frottement interne par la conductibilité-limite est constant : la conductibilité-limite variant de 8 à 225, ce produit ne varie en effet que de 0,64 à 0,71, avec la valeur moyenne 0,70 (à 25°). L'influence de la température s'exerce de la même façon sur le frottement interne et sur la conductibilité : les deux coefficients de température sont pratiquement identiques pour un même dissolvant. Enfin, pour un même électrolyte, le produit du frottement interne par la conductibilité-limite est constant, non seulement à 25°, mais à toute température, et comme sa valeur à 0° est encore 0.70, l'auteur conclut que ce produit est indépendant de la nature du dissolvant et de la température.

M. VÈZES.

Sur les dissolvants et ionisants organiques (IV) : mesures ébullioscopiques ; P. WALDEN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 281-302 ; 18.4.1906). — L'auteur détermine, par voie ébullioscopique,

le poids moléculaire de l'iodure de tétréthylammonium dissous dans quelques-uns des dissolvants organiques énumérés plus haut : alcools méthylique et éthylique, nitriles acétique et propionique, nitrométhane et sulfocyanate de méthyle; et il compare les valeurs du coefficient d'ionisation i qui se déduit de ces mesures avec celles (i_1) qui résultent des mesures de conductibilité. Ces valeurs sont généralement voisines, mais rarement identiques, et leur relation dépend de la nature du dissolvant. Pour les alcools, i est généralement inférieur à i_1 , la différence croissant avec la concentration. Pour les nitriles, la concordance entre i et i_1 est bien meilleure : les valeurs trouvées sont pratiquement identiques. Il en est de même pour le nitrométhane. Quant au sulfocyanate de méthyle, il présente une anomalie ébullioscopique non encore expliquée : sa solution donne lieu, non à une élévation, mais à un abaissement du point d'ébullition. — Accessoirement, l'auteur détermine, au moyen de corps à poids moléculaires connus, les constantes ébullioscopiques des dissolvants considérés ; ces constantes ainsi trouvées sont un peu plus faibles que celles que l'on peut calculer par l'équation de van t'Hoff, la différence étant en général de 8 0/0 environ. Cette particularité se retrouve d'ailleurs avec la plupart des dissolvants usuels.

M. VÈZES.

Sur les dissolvants et ionisants organiques (V) : pouvoir dissolvant ; P. WALDEN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 688-720; 26.6.1906). — L'auteur mesure, à 25° et à 0°, la solubilité d'un même corps, l'iodure de tétréthylammonium, dans l'eau et dans les dissolvants précédemment énumérés. Il constate ainsi que, à une même température et pour un même électrolyte, le pouvoir dissolvant est en général d'autant plus grand que les molécules du dissolvant sont plus associées. Il paraît être aussi d'autant plus grand que le dissolvant a une plus grande constante diélectrique. De mesures de conductibilité en solutions saturées, l'auteur conclut que les solutions saturées à 25° d'un même électrolyte dans les divers dissolvants étudiés possèdent le même degré de dissociation électrolytique ($\alpha = 0,48$, moyenne de nombres variant de 0,40 à 0,52). Il résulte de là, et de la relation établie dans le mémoire III de la même série, que les conductibilités moléculaires de deux solutions saturées du même électrolyte sont entre elles dans le rapport inverse des frottements internes des dissolvants purs. — L'étude de la solubilité de divers autres électrolytes dans les mêmes dissolvants conduit à des conclusions analogues ; notons cependant que dans quelques cas (notamment pour les iodures

alcalins dissous dans divers dissolvants organiques) on observe; pour certaines concentrations, un coefficient de température négatif (la solubilité diminuant quand la température s'élève). De là résulte, d'après une relation bien connue, que la dissolution des iodures alcalins dans ces dissolvants doit être accompagnée d'un dégagement de chaleur.

M. VÈZES.

La dissolution anodique de l'hydrogène et sa passivité; O. SACKUR (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 641-684; 13.3.1906). — La dissolution anodique de l'hydrogène (transformation de la molécule H_2 en deux ions H), qui se produit sur une anode de platine de faible surface, est une réaction lente, dont la vitesse sous une tension constante, diminue avec le temps, et cela d'autant plus vite que la tension est plus forte. Quand on fait varier la tension, elle croît d'abord, jusqu'à un maximum correspondant à 0,7 volt environ, puis va en diminuant jusqu'à des valeurs très faibles. La polarisation anodique, en présence d'un potentiel d'oxydation, met donc obstacle à l'oxydation de l'hydrogène. Ce phénomène rappelle tout à fait la passivité des métaux; par polarisation anodique, que l'électrode de platine soit platinée ou polie, l'hydrogène se comporte comme un métal plus noble que dans le cas de séparation réversible. Tous les phénomènes observés sont d'accord avec l'hypothèse que l'apparition d'électricité à l'anode résulte du déchargement des anions, que l'oxydation anodique de l'hydrogène résulte de son union avec l'oxygène dégagé par l'action catalytique de l'électrode de platine, et que cette dernière est fortement diminuée par la charge d'oxygène de l'anode. Corrélativement à cette explication, l'auteur vérifie directement que l'union de H et O n'est accélérée que par le platine chargé de O n'exerçant qu'une faible action catalytique. La réduction cathodique de l'oxygène est facilitée par le contact de l'électrode chargée d'hydrogène; elle s'explique aussi par l'union de O et de H par suite de la décharge des ions atteignant l'électrode.

M. VÈZES.

Le potentiel de l'électrode à oxygène; Gilbert Newton LEWIS (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 465-476; 18.5.1906). — La force électromotrice d'une pile à gaz oxyhydrique, ou pile de Grove, a été mesurée par divers auteurs et évaluée par eux à 1,07-1,08 volt. Des travaux récents ont montré que ce nombre doit être relevé à 1,10-1,12. Diverses raisons poussent l'auteur à penser que cette valeur est encore trop faible, et par suite à en reprendre la détermination au moyen d'une pile à électrode d'argent. La

mesure de son potentiel, celle de la solubilité de l'oxyde d'argent et de sa tension de dissociation (voir le mémoire précédent) permet de calculer la chute réelle de potentiel de l'électrode à oxygène vis-à-vis de l'ion hydroxyle normal à la température de 25° : il trouve ainsi, pour ce potentiel, la valeur — 0,674 volt, celui de l'électrode normale, à 18°, étant de — 0,560 volt. De ce nombre, en tenant compte de la dissociation électrolytique de l'eau, se déduit, pour la force électromotrice de la pile de Grove, la valeur 1,217 volt à 25°, valeur paraissant exacte à 0,01 volt près, et qui est bien, en effet, supérieure aux valeurs actuellement admises.

M. VÈZES.

Sur les électrolytes amphotères; Harald LUNDEN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 532-568; 13.2.1906). — On sait que l'on appelle électrolytes amphotères ceux qui, dans un dissolvant dissociant, émettent à la fois des ions H et OH, autrement dit ceux qui présentent à la fois un caractère acide et un caractère basique : tels sont, par exemple, les acides amidés et les oximes. L'auteur détermine les constantes de dissociation de l'acide α -amino-benzoïque, de la β -i-asparagine, et de l'acétoxime, envisagées soit comme acides, soit comme bases; il fait ces mesures à diverses températures, tantôt par catalyse et saponification de l'acétate d'éthyle, tantôt en mesurant la conductibilité électrique des solutions. Ces constantes de dissociation croissent rapidement avec la température. Les électrolytes faibles étudiés jusqu'à ce jour présentent cette même particularité, bien qu'il n'y ait aucun parallélisme entre la grandeur de leur constante de dissociation et leur chaleur de dissociation. Il n'y a donc pas lieu de parler, comme le fait Hantzsch, de coefficients de température de grandeur anormale chez les pseudo-acides, puisque les combinaisons étudiées par Hantzsch sont des électrolytes faibles. La théorie donnée par Walker pour les électrolytes amphotères ne permet pas d'expliquer l'existence simultanée d'une faible hydrolyse et d'une faible conductibilité, car la diminution de conductibilité d'une combinaison, par suite de la diminution de concentration des ions H ou OH par un groupe basique ou acide, est compensée par la formation d'anions ou de cations complexes. Il n'est pas possible de l'expliquer non plus par une migration moléculaire, si l'on admet que le corps considéré est un acide ou une base ordinaire. Mais ce peut être aussi un corps donnant par NaOH ou par HCl des sels dérivant d'un corps de constitution différente, comme c'est le cas pour les corps nitrés aliphatiques : il n'y a ici aucune anomalie qui rende néces-

saire l'hypothèse d'une migration. L'auteur étudie en outre la solubilité de l'acide o.-aminobenzoïque dans les solutions de $(\text{NO}^3)_2\text{Ba}$, BaCl_2 , KI , NO^3K et KCl . Il est vraisemblable qu'il y a ici neutralisation simultanée du groupe acide et du groupe basique de l'électrolyte amphotère. Les courbes que l'on obtient en portant en abscisse la concentration du sel et en ordonnée l'élévation relative de solubilité, possèdent un maximum qui correspond à une concentration d'autant plus faible que l'élévation de solubilité est plus faible. Des maximums analogues ont été observés dans le cas de l'acide salicylique et de l'acide o.-nitrobenzoïque.

M. VÈZES.

La conductibilité électrique des solutions étendues d'acides sulfurique ; W.-C.-D. WHETHAM (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 200-206 ; 6.4.1906). — Pour étudier l'influence des impuretés de l'eau sur la conductibilité des solutions aqueuses étendues d'acide sulfurique, l'auteur fait des mesures comparatives en employant successivement comme dissolvant l'eau distillée de bonne qualité (conductibilité $1,0 \times 10^{-6}$) la même eau, additionnée d'une trace, soit de CO_2 , soit de KCl , enfin la même eau purifiée par ébullition dans le vide. Si de la conductibilité équivalente de chaque dissolution on retranche celle du dissolvant employé, on peut admettre que le reste représente la conductibilité équivalente du corps dissous, c'est-à-dire de l'acide sulfurique. On constate ainsi que celle-ci n'est modifiée, ni par l'ébullition préalable du dissolvant dans le vide, ni par addition au dissolvant de traces de KCl . Au contraire, elle est diminuée par l'addition au dissolvant de traces de CO_2 .

M. VÈZES.

La vitesse de réduction électrolytique de l'azobenzène ; P. FARUP (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 231-251 ; 3.1.1906). — L'auteur étudie la réduction électrolytique de l'azobenzène en solution alcaline alcoolique avec cathode rotative de platine, au point de vue de l'influence exercée sur la vitesse de réduction par la concentration de l'azobenzène, par la vitesse de rotation de la cathode et par la composition du dissolvant. Avec une vitesse de rotation constante et faible, la vitesse de réduction, pour des solutions moyennement concentrées (0.07 à 0.025 normales) est à peu près proportionnelle à la concentration. Pour des solutions diluées, au contraire, la constante de vitesse augmente sensiblement avec la dilution. — Avec une concentration constante, la ~~vitesse de réduction~~ est d'abord une fonction rapidement croissante de la vitesse de rotation ; puis son accroissement se ralentit et paraît atteindre

une valeur limite lorsque la rotation s'effectue à 5000 ou 6000 tours par minute. — Cette augmentation de la vitesse de réduction, par amélioration de la rotation, dépend de la concentration : elle est plus forte en liqueur diluée qu'en liqueur concentrée. L'équation des vitesses peut s'écrire

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

n dépendant de la concentration et de la vitesse de rotation. Pour des solutions moyennement concentrées et une rotation nulle, n est voisin de 1 ; il décroît quand la vitesse de rotation augmente, devient égal à $2/3$ pour 300 à 1000 tours par minute, et à $1/2$ pour 5000 à 6000 tours par minute. — Une addition de soude caustique abaisse la vitesse de réduction ; l'addition d'un peu d'eau paraît avoir peu d'influence.

M. VÈZE.

Contribution à l'étude de la réduction électrolytique de la succinimide ; Julius TAFEL et Bruno EMMERT (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 433-450 ; 30.1.1906). — La réduction de la succinimide avec des électrodes en plomb s'effectue d'une façon toute différente et plus compliquée que celle de la caféine (voir *Bull. Soc. Ch.*, t. 36, p. 1017), au point de vue des relations entre l'effet utile, le potentiel cathodique et la concentration. Ceci tient, d'une part, à ce que le plomb, surtout à l'état de mousse, accélère catalytiquement la réduction de la succinimide, — et d'autre part, à ce que « potentiel acide » (potentiel cathodique dans l'électrolyse d'un acide pur) d'une cathode de plomb est fortement accru par la succinimide, comme aussi par son produit de réduction, la pyrrolidone, de telle sorte que, lorsque la réduction s'effectue avec un effet utile pas trop élevé, le potentiel cathodique, dès le début et pendant toute la durée de la réduction, reste supérieur au potentiel acide observable dans les mêmes conditions. — Tandis que dans la réduction de la caféine avec électrodes en plomb, le rapport de l'effet utile à la concentration, qui mesure le pouvoir réducteur de la cathode, reste sensiblement constant pendant toute la durée de l'expérience, ce rapport va en croissant dans le cas de la succinimide ; il croît particulièrement en présence d'acides forts, parce que la cathode se « forme » elle-même progressivement, et que l'action catalytique du plomb en est de plus en plus accrue. — Le pouvoir réducteur d'une cathode de plomb vis-à-vis de la succinimide croît avec la concentration de l'acide, passe par un maximum lorsque celle-ci est de 60 0/0, et décroît ensuite. Dans le cas de la

caféine, au contraire, le pouvoir réducteur reste le même quand la concentration de l'acide s'élève de 10 0/0 à 30 0/0, et diminue ensuite. — L'action polarisante de la pyrrolidone ne peut être utilisée pour améliorer la réduction de la caféine par une cathode en plomb ; une addition de pyrrolidone atténue au contraire cette réduction, malgré l'élévation du potentiel cathodique.

M. VÈZES.

Observations sur l'influence de la lumière sur la cristallisation des solutions sursaturées ; Max TRANTZ et Arnold ANSCHUTZ (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 442-448 ; 18.5.1906). — Dès le début du XVIII^e siècle, Lemery (1707) et Petit (1722) ont observé que la lumière exerce une action sur le « grimpage » des sels le long des parois des vases où leur solution est lentement évaporée : le sel ammoniac, par exemple « grimpe » au soleil plus tôt qu'à l'ombre. Les auteurs étudient ce phénomène en employant des solutions de divers sels, $\text{Cl}^2\text{O}^6\text{Ba}$, $\text{Br}^2\text{O}^6\text{Ba}$, NO^3K , NH^4Cl , KCl , CuSO^4 , enfin le sulfate double $2\text{SO}^4\text{K}^2.\text{SO}^4\text{Na}^2$. Les résultats qu'ils obtiennent rendent très douteuse l'hypothèse d'après laquelle la lumière exercerait, sur la cristallisation des solutions sursaturées, une action indépendante des variations de température qu'elle provoque. Les influences, d'ailleurs légères, observées par eux s'expliquent bien par deux causes, dépendant l'une et l'autre de la température, mais dans des sens opposés : 1^o l'accroissement de la vitesse de cristallisation, dû à l'accroissement de la sursaturation ; ceci se produit dans les solutions s'évaporant dans l'obscurité, plus que dans celles que l'on expose à la lumière, parce que ces dernières, étant un peu plus chaudes, sont moins sursaturées ; — 2^o l'accroissement de la vitesse de cristallisation par élévation de température, ainsi qu'il résulte des travaux de Tammann. Suivant les cas, c'est l'une ou l'autre de ces influences opposées qui l'emporte.

M. VÈZES.

Solarisation dans les couches de bromure d'argent ; Hermann WEISZ (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 305-352 ; 23.1.1906). — L'auteur a opéré ses recherches sur des plaques de verre recouvertes de bromure d'argent pur, sans gélatine ni toute autre matière agglutinante, et a pu observer sur de telles plaques le phénomène de la solarisation, c.-à-d. la diminution d'intensité de la coloration noire produite au développement sur les parties surexposées de la plaque. Ce phénomène n'est donc pas dû à l'action de la matière agglutinante. L'image latente formée sur AgBr est une solution solide de Ag^3Br ou Ag dans un excès de AgBr , solution solide très

résistante vis-à-vis des oxydants et des réducteurs. Le développement, soit chimique (au moyen de l'argent emprunté au bromure de la plaque), soit physique (au moyen d'argent déposé par le révélateur), peut être provoqué par toute substance capable de former avec l'argent une solution solide : l'or, le platine, le rhodium, l'iridium, le sulfure d'argent peuvent ainsi servir de germes pour le développement.

M. VÈZES.

Étude spectroscopique des solutions de cuivre et de cobalt; B. E. MOORE (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 641-682; 26.6.1906).

— L'auteur détermine, au moyen du spectrophotomètre, le spectre d'absorption de solutions diversement concentrées de sels de cuivre (chlorure, sulfate, nitrate, acétate) et de cobalt (chlorure, sulfate, nitrate), en liqueur neutre et acide, et en présence de sels incolores (de Zn, Na, NH_4^+) ayant même anion que le sel étudié. Il vérifie ainsi la loi d'Oswald : des liqueurs étendues, contenant le même ion coloré, ont même couleur. Il vérifie également la loi d'action de masse appliquée aux ions, par la diminution de dissociation qui résulte de l'addition de sels ou d'acides ayant un ion commun. Ses résultats ne permettent pas d'affirmer l'existence, dans les solutions étudiées, d'hydrates résultant d'une addition d'eau aux molécules et jouant eux-mêmes le rôle de molécules. Quant aux hydrates qui, sans être des combinaisons moléculaires, ne sont que des agrégats physiques de sel et d'eau, leur existence ne pourrait être établie que par la comparaison des données électrométriques, cryoscopiques et spectrophotométriques : ces dernières peuvent être établies par la méthode employée dans ce travail, mais elles ont besoin d'être complétées.

Il paraît vraisemblable — sans que la démonstration en puisse être considérée comme achevée — que les solutions aqueuses ou acides de CoCl_2 contiennent un anion cobaltique complexe, l'eau ou l'acide agissant comme dissolvant. Il paraît en être de même pour CuCl_2 . — Les phénomènes que l'on observe par l'addition d'acides forts aux solutions de CoCl_2 ou CoSO_4 suggèrent l'idée d'un changement de dissolvant : le sel dissous semble, en effet, se partager entre deux dissolvants, miscibles l'un dans l'autre en toute proportion ; et ce changement de dissolvant s'accompagne d'un déplacement notable des bandes d'absorption. M. VÈZES.

La relation entre le spectre d'absorption et la constitution chimique (7^e partie). Pyridine et plusieurs de ses dérivés; Frank BAKER et Edward Charles Cyril BALY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1122-1133; 7.1907). — Les auteurs ont fait l'examen

spectroscopique de la pyridine et de plusieurs de ses produits de substitution en vue de déterminer l'influence de l'atome d'azote et la constitution des pyridones; ils sont arrivés aux conclusions suivantes :

1° L'examen de la pyridine, de la picoline et de la lutidine 2 : 6 indique que la tautomérie benzénoïde est restreinte par la nature non saturée de l'atome d'azote ;

2° Ce fait n'existe plus quand on additionne les substances étudiées d'acide chlorhydrique et la tautomérie est alors augmentée. Si l'on considère que la tautomérie est due à la « pulsation » de l'anneau, on peut conclure que ce processus n'a pas lieu dans la pyridine ou ses homologues avec une facilité comparable à celle du benzène, ce qui serait dû à ce que l'affinité résiduelle de l'atome d'azote exerce un pouvoir restrictif sur ce phénomène. La diminution partielle de ce pouvoir restrictif par addition d'acide chlorhydrique permettrait une beaucoup plus grande facilité au mouvement de l'anneau ;

3° Un effet analogue à celui dû à l'acide chlorhydrique est produit par la substitution des atomes d'hydrogène de la pyridine par des atomes de chlore ;

4° Dans le cas des pyridones, les composés α et γ possèdent la constitution cétonique, tandis que l'isomère β présente la configuration énolique.

A. HÉBERT.

Relations entre les spectres d'absorption ultraviolets et les phénomènes physico-chimiques; E. C. C. BALY et C. H. DESCH (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 485-501; 18.5.1906). — L'étude des spectres d'absorption ultraviolets des combinaisons aliphatiques tautomères montre que ni les formes cétoniques pures, ni les formes énoliques pures, ne donnent de bandes d'absorption. — Dans les limites de concentration employées par les auteurs, les solutions des formes cétoniques pures sont à peu près complètement transparentes pour les rayons ultraviolets, tandis que les formes énoliques pures manifestent une légère absorption. Mais on n'obtient de bandes d'absorption que lorsque les deux formes sont en équilibre dynamique. La stabilité de ces bandes mesure le nombre des molécules qui sont en cours de transformation; il est vraisemblablement nécessaire qu'un certain nombre de molécules soient dans ce cas, pour que l'on commence à observer une légère absorption. Dans tous les cas étudiés, l'addition d'alcali accroît la stabilité des bandes, l'addition d'acide la diminue. L'accroissement de stabilité dû à l'addition d'alcali s'arrête à une certaine valeur

limite, après laquelle une nouvelle addition d'alcali reste sans action. Ces résultats sont indépendants de l'hydrolyse ou de l'ionisation des substances étudiées. — Les nombres d'oscillation correspondant aux limites des bandes varient un peu avec la masse totale de la molécule, mais n'ont aucune relation avec celle de l'atome labile. — Les bandes d'absorption paraissent dues au changement de liaison qui accompagne la transformation réversible des deux formes tautomériques l'une dans l'autre, le lien qui unit ces deux phénomènes étant fourni par la théorie qui voit dans l'atome un système d'électrons. Ce changement de liaison peut consister en oscillations de l'atome labile, en modifications de la structure interne d'un noyau aromatique : les bandes d'absorption, dans les deux cas, appartiennent au même type. L'action du dissolvant se manifeste par un affaiblissement des forces attractives existant entre les atomes, c'est-à-dire par un allongement des tubes de force existant entre eux, allongement qui se produit jusqu'à ce que ces derniers aient atteint une certaine longueur critique, et que les atomes puissent changer de position au sein de la molécule. L'action des catalyseurs consiste à allonger ou à raccourcir les tubes de force. Enfin, dans les solutions ionisées, l'allongement des tubes de force atteint un degré tel que les échanges d'atomes entre certaines molécules deviennent possibles ; le degré de dissociation mesure le nombre de ces échanges qui se produit pendant l'unité de temps. Tant que les tubes de force n'ont pas atteint leur longueur critique, la solution ne manifeste aucune ionisation, mais leur longueur peut être assez peu inférieure à la longueur critique pour que, sous la plus légère influence, cette limite soit dépassée.

M. VÈZES.

Sur une nouvelle méthode pour l'étude des transformations intramoléculaires ; T.-S. PATTERSON et Andrew Mc. MILLAU (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2584 ; 8.6.1907). — Les auteurs étudient l'influence exercée par la *syn.* aldoxime anisique sur le pouvoir rotatoire des tartrates de méthyle, d'éthyle et de propyle, des malates de méthyle et de propyle, ainsi que l'influence exercée par la *syn.* aldoxime m.-nitrobenzoïque sur le pouv. rot. du tartrate de propyle.

M. SOMMELET.

Influence de la température et de la concentration sur le pouvoir rotatoire spécifique des corps actifs (I) ; Hermann GROSMANN et Leo WIENECKE (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 385-427 ; 30.1.1906). — Les auteurs étudient, au point de vue indiqué

ci-dessus, les solutions des corps suivants : acide tartrique, bitartrate de sodium, sel de Seignette, acide tartrique en présence d'acide borique, bitartrate de sodium en présence d'acide borique, émétique, acide tartrique en présence de pyridine ; acide malique, bimalate d'ammonium, acide malique en présence d'acide borique, bimalate d'ammonium et acide borique, acide malique et pyridine. Ils aboutissent aux conclusions suivantes. Contrairement à l'affirmation de Krecke (*J. prakt. Ch.*, t. 32, p. 213 ; 1885), d'après laquelle la rotation spécifique de l'acide tartrique croît avec la température et avec la dilution, les courbes représentant cette rotation de 10° à 90° , pour toutes les concentrations étudiées, sont sensiblement des droites parallèles. — Avec l'acide borique, l'acide tartrique donne un composé complexe, l'acide monoboryltartrique, qui s'hydrolyse par dilution et par élévation de la température. — Le boryltartrate de sodium $\text{Na.BO.C}^4\text{H}^4\text{O}^6$ se comporte de même. L'existence d'un borylbitartrate de sodium $[\text{Na.C}^4\text{H}^4\text{O}^6]^2\text{BOH}$ est très vraisemblable ; il est peu vraisemblable au contraire qu'il existe des combinaisons complexes plus riches en acide borique. — Avec la pyridine, l'acide tartrique donne un tartrate neutre et un tartrate acide. Le sel acide donne lieu, comme le bitartrate de sodium, à un maximum du pouvoir rotatoire en solution étendue. Le pouvoir rotatoire moléculaire de ces deux sels correspond à celui des tartrates alcalins neutres et acides. — L'émétique donne lieu à une hydrolyse notable à chaud. — L'acide malique, comme l'acide tartrique, donne à toute concentration une variation très régulière de son pouvoir rotatoire spécifique. — Cet acide et le bimalate d'ammonium ont une tendance peu marquée à donner avec l'acide borique des composés complexes, qui s'hydrolysent facilement. Le monoborylmalate d'ammonium donne lieu, quand la température s'élève, à un maximum de rotation. La pyridine donne un malate neutre et un malate acide, dont les solutions ont un pouvoir rotatoire décroissant quand la température s'élève. M. VÈZES.

Sur le pouvoir rotatoire des corps optiquement actifs ; P. WALDEN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55 p. 1-63 ; 20.3.1906). — En réponse aux observations critiques de Winther (*Bull. Soc. Ch.*, (4), t. 2, p. 325), l'auteur mesure la dispersion rotatoire d'un grand nombre de corps, et déduit les conclusions ci-après de la comparaison des résultats obtenus. La dispersion rotatoire est une propriété éminemment constitutive, qui reflète fidèlement la nature et la stabilité des radicaux ou éléments fixés à l'atome de carbone asymétrique ; qu'on la représente numériquement par le coefficient

de dispersion, ou par la dispersion relative, ou par la dispersion spécifique, ou par la dispersion moléculaire, elle n'en indique pas moins par ses variations de grandeur l'influence des doubles liaisons, de l'isométrie géométrique, des noyaux carbonés saturés ou non, des atomes halogènes, etc. Pour chaque corps actif, les coefficients de dispersion comme la dispersion relative sont à peu près indépendants de la température, une variation de 20° à 100° n'influant pas sur leur ordre de grandeur ; au contraire, la dispersion spécifique et la dispersion moléculaire dépendent de la température. Les corps actifs appartenant à une même série homologue ont pratiquement le même coefficient de dispersion et la même dispersion relative ; les premiers termes de chaque série donnent seuls des différences un peu notables. La même constance ne se retrouve généralement pas pour la dispersion spécifique ou la dispersion moléculaire. Pour un même corps actif, l'influence de la température est la même pour toutes les couleurs : le coefficient de température est ainsi une propriété constitutive caractéristique de chaque corps actif. Pour un dissolvant donné, la dispersion d'un même corps actif (mesurée soit par les coefficients de dispersion, soit par la dispersion relative ou spécifique) est indépendante de la concentration de la solution. Les différents dissolvants influent en général de la même façon sur la dispersion rotatoire des corps actifs dissous : les nombres qui la mesurent restent les mêmes pour un même corps actif lorsqu'on change de dissolvant, et aussi en l'absence de tout dissolvant, le corps actif étant liquide. C'est le cas, par ex. pour les alcools de la série grasse, l'éther, les éthers des acides gras et des acides aromatiques, l'acétone, le sulfure de carbone, les carbures gras et aromatiques, qui se comportent comme des dissolvants indifférents au point de vue de la dispersion rotatoire.

M. VÈZES.

Contribution à la théorie de la polarisation rotatoire ; Chr. WINTHER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 257-280 ; 18.4.1906). — Par la comparaison des résultats numériques obtenus par divers auteurs, l'auteur établit une relation simple entre les variations du pouvoir rotatoire et celles du volume spécifique et du poids moléculaire. Il en déduit une théorie de la polarisation rotatoire à laquelle nous nous bornerons à renvoyer le lecteur. M. VÈZES.

Détermination magnéto-optique de l'état des dérivés du benzène ; Hugo KAUFFMANN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 547-562 ; 8.6.1906). — L'auteur détermine la polarisation rotatoire ma-

gnétique de plusieurs dérivés du benzène et constate une relation assez étroite entre les anomalies qu'il observe (différence entre la rotation observée et celle que l'on peut calculer *a priori* au moyen des données de Perkin) et la fluorescence violette des corps étudiés. Ces anomalies s'accroissent par l'introduction de groupes $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ ou CO^2CH^3 ; une liaison éthylnique accroît de même l'anomalie du styrolène, diminue celle du stilbène. Enfin, les corps naturellement colorés donnent lieu, en général, à des anomalies moins fortes que les corps incolores. M. VÈZES.

Note sur l'emploi du radiomètre dans l'observation des faibles pressions gazeuses. Application à la recherche des corps gazeux produits par les corps radio-actifs; James DEWAR (*Chem. News*, t. 96, p. 97-98; 8.1907). — L'auteur a constaté que, si le gaz résiduel d'un radiomètre de Crookes est de l'hélium, un condenseur en charbon adapté à l'appareil est incapable, même quand il est plongé dans l'hydrogène liquide, de produire par absorption une diminution de pression suffisante pour que les ailettes cessent de tourner quand on concentre sur leur face noircie le rayonnement d'un arc électrique.

Si le gaz du radiomètre est de l'hydrogène, au contraire, tout mouvement des ailettes est suspendu quand on l'amène dans les mêmes conditions que ci-dessus.

Cette méthode peut s'appliquer à la recherche des produits gazeux provenant des transformations des substances radio-actives. A. HÉBERT.

Quelques propriétés de l'émanation du radium; Alexander Thomas CAMERON et William RAMSAY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1266-1282; 7. 1907). — L'émanation du radium subit un rapide changement de volume sitôt après sa transformation de l'état solide à l'état gazeux, suivi par un autre changement plus lent correspondant à la perte d'activité électrique. Les expériences étaient effectuées dans des tubes de verre ou de silice, pour lesquels on recherchait l'absorption de l'hélium, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'acide carbonique, afin d'évaluer les corrections nécessaires pour la perte de volume par l'émanation. Trente séries d'expériences ont montré que l'émanation se comporte suivant la loi de Boyle, avant et après ce changement préliminaire.

On a effectué les mesures du volume initial de l'émanation obtenue d'une solution de 87 milligr. 7 de radium à l'état de bromure ou de sulfate; elles ont indiqué [que, au lieu de la valeur

primitivement acceptée pour la période moyenne de « vie » du radium, 1.100 ans, cette période devait être ramenée à 236 ans. Le changement de l'émanation fraîche est accompagné par une diminution de moitié de son volume, ce changement correspondant vraisemblablement à la polymérisation de Em^1 en Em^2 et devant être une réaction unimoléculaire ; le rapport subséquent de contraction s'accorderait numériquement avec la perte d'activité électrique.

L'hélium, contenu dans des vases de silice, peut passer dans les parois ; mais les conditions de cette absorption n'ont pas été bien déterminées.

Enfin, on a observé la formation d'un dépôt, consistant sans doute en radium D, sous forme d'une substance brune, à éclat métallique, attaquable difficilement par l'oxygène. La demi-période de « vie » du radium D serait de quarante années, tandis que celle des radiums A, B et C serait seulement de quelques heures.

A. HÉBERT.

Sur les premiers produits de décomposition de l'actinium (émanium), sur une nouvelle émanation et sur la formation de l'hélium en partant de l'actinium ; F. GIESEL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3011-3015 ; 6.7.1907). — Voir *Bull.* (3), t. 34, p. 242, 497 et 786 ; t. 36, p. 175. Le radioactinium se rapproche des métaux alcalino-terreux ; il se rassemble dans un ppté de soufre très divisé, sans doute à l'état de sulfate. Mais il ne se rattache pas au thorium, comme le pense M. Debierne ; il ne se ppte pas avec ce métal, mais bien avec le cérium et surtout le lanthane. Des préparations d'actinium fortement radioactives émettaient des rayons β . L'actinium X ne peut pas se séparer de l'actinium à l'état de sulfate insoluble, mais on peut faire la séparation à l'aide de l'ammoniaque. Il faut 8-9 jours pour que l'activité de l'actinium X se réduise de moitié. L'auteur n'a pu vérifier ce fait, avancé par Boltwood, que l'actinium se convertit lentement en radium ; il se fait plutôt du radioactinium ; par contre, il est bien exact de dire avec Debierne que l'actinium peut se transformer en hélium.

L. BOURGEOIS.

Sur les radiations des produits du thorium ; O. HAHN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3304-3308 ; 20.7.1907). — L'auteur confirme l'existence du mésothorium (*ibid.*, p. 1462) et de plus admet dans le ppté actif, la présence de deux autres produits émettant des rayons α , β et γ ; ce sont le thorium B et le thorium C. Le thorium lui-même

possède une radiation α typique ; cela résulte soit de la comparaison des radiations de préparations de thorium examinées à différents âges, soit de l'examen de préparations de thorium, ou encore de radiothorium, les unes et les autres exemptes de thorium X.

En sorte qu'on distingue actuellement huit produits de dégradation du thorium (ray. α) : le mésothorium (ray. β), le radiothorium (ray. α), le thorium X (ray. α), l'émanation (ray. α), le thorium A (ray. β lents), les thoriums B et C (ray. α , β et γ).

L. BOURGEOIS.

Sur le plomb radio-actif et sur la réaction de Grignard comme procédé analytique ; K. A. HOFMANN et V. WELFL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2425-2430 ; 8.6.1907). — En vue d'isoler le radium D, on a soumis à la distillation fractionnée du chlorure de plomb radio-actif additionné de NH^4Cl ; il est d'abord passé les chlorures des radiums F, E et D, enfin PbCl^2 ; le chlorure de radium D a été purifié par une cristallisation dans HCl concentré, où les deux autres sont plus solubles ; finalement on ppte par H^2S , en rejetant les premières portions pptées qui sont inactives. On peut encore concentrer le radium D sur une cathode de mercure en électrolysant une sol. d'acétate ou azotate. Les préparations de RaD , en tube scellé, donnent au bout de quelques mois de beaux spectres de l'hélium, tandis que RaE et F n'en donnent pas. On n'a observé d'émanation avec aucune des préparations.

On a ensuite étudié l'action du bromure de magnésium-phényle sur PbCl^2 : la moitié du plomb se sépare à l'état libre et il se fait $\text{Pb}(\text{C}^6\text{H}^5)^4$. Dans le cas où l'on a pris du PbCl^2 actif, on trouve que la plus grande partie de RaD passe dans le plomb métallique, et très peu se retrouve dans le plomb-phényle.

Incidentement, est signalée la formation d'un composé explosif en crist. prismatiques dans l'action de NO^3H et SO^4H^2 concentrés sur $\text{Pb}(\text{C}^6\text{H}^5)^4$,

L. BOURGEOIS.

CHIMIE MINÉRALE

Recherches sur les propriétés chimiques de l'argon et de l'hélium ; W. Ternent COOKE (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 537-546 ; 8.6.1906). — On sait que personne n'a réussi jusqu'ici à obtenir, ni des combinaisons chimiques de l'argon, ni des combi-

naisons chimiques de l'hélium. Les auteurs élargissent le domaine des recherches faites à ce sujet, en opérant à température élevée, ce qui doit faciliter l'obtention de ces combinaisons, si, comme il est vraisemblable, elles sont exothermiques. Dans ce but, ils vaporisent divers éléments dans l'un et l'autre gaz à des températures variant de 1200 à 1300°, et mesurent la densité des vapeurs complexes ainsi obtenue : la production d'une combinaison sera caractérisée dans ces conditions par l'existence d'une densité de vapeur supérieure à celle qui peut être calculée par la règle des mélanges. Ils opèrent dans un appareil dont on trouvera la description, avec figure, dans le mémoire original, et sur six éléments (Zn, Cd, Hg, S, Se, As), dont ils mesurent d'autre part la densité de vapeur, dans les mêmes conditions de température et dans le même appareil, dans une atmosphère d'un gaz inerte (azote ou hydrogène, suivant le cas). Ils constatent ainsi que le zinc paraît se combiner à l'argon (sa densité de vapeur dans l'argon est de 12 0/0 plus élevée que dans l'azote), mais non à l'hélium ; que le cadmium paraît se combiner à l'hélium (densité de 12.4 0/0 plus élevée dans l'hélium que dans l'hydrogène), mais non à l'argon. Les résultats sont douteux pour le mercure ; l'arsenic et le soufre ne paraissent donner aucune combinaison, tandis que le sélénium paraît se combiner aux deux gaz.

M. VÈRES.

Les hydracides halogénés comme dissolvants et conducteurs
 (1) : **Tension de vapeur, densité, tension superficielle et viscosité des dissolvants purs ; D. Mc. INTOSH et B.-D. STEELE** (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 129-150 ; 6.4.1906). — Les auteurs mesurent, au moyen d'appareils spéciaux dont on trouvera la description détaillée, avec figures, dans le mémoire original, les principales caractéristiques physiques des gaz liquéfiés HCl, HBr, HI, H²S, PH³ : Courbe des tensions de vapeur, de — 80° à — 110° pour HCl, de — 65° à — 105° pour HBr, de — 35° à — 78° pour HI, de — 60° à — 88° pour H²S, de — 86° à — 106° pour PH³ ; — Points d'ébullition sous la pression de 76 centimètres de mercure : — 82°9 pour HCl, — 68°,7 pour HBr, — 35°,7 pour HI, — 60°,2 pour H²S, — 86°,4 pour PH³ ; — Points de fusion : — 111°,1 pour HCl, — 86° pour HBr, — 50°8, pour HI ; — Chaleurs latentes de vaporisation sous une pression de 76 cm. de mercure : 14,8.10¹⁰ ergs pour HCl, 17,4.10¹⁰ ergs pour HBr, 20,7.10¹⁰ ergs pour HI, 19,3.10¹⁰ ergs pour H²S, 17,2.10¹⁰ ergs pour PH³ ; — Densités (entre les mêmes limites de température que les tensions de vapeur) : 1,18 à 1,25 pour HCl, 2,16 à 2,24 pour HBr, 2,78 à 2,86 pour HI, 0,97 à

1.00 pour H^2S , 0,74 à 0,76 pour PH^3 ; — Tensions superficielle (entre les mêmes limites de température) : 221 à 264 ergs pour HCl , 284 à 330 ergs pour HBr , 344 à 367 ergs pour HI , 308 à 349 ergs pour H^2S , 265 à 287 ergs pour PH^3 ; — enfin viscosité au point d'ébullition : 0,47 pour HCl , 0,83 pour HBr , 1,35 pour HI , 0,45 pour H^2S .

M. VÈZES.

Les hydracides halogénés comme dissolvants et conducteurs (II) : Conductibilité et poids moléculaire des corps dissous ; D. Mc. INTOSH et E. H. ARCHIBALD (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 151-166 ; 6.4.1906). — Les auteurs déterminent la solubilité d'un grand nombre de corps dans HCl , HBr , HI , H^2S liquéfiés. Sont insolubles dans ces dissolvants : les chlorures, bromures, iodures alcalins et alcalino-terreux ; les sels de nickel, fer, plomb, mercure ; le chlorure stanneux, le permanganate et le bichromate de potassium. Sont solubles dans HCl liquide, le chlorure stannique, les perchlorure, perbromure et oxychlorure de phosphore ; dans HBr liquide, l'oxychlorure et le perbromure de phosphore et l'hydrogène sulfuré ; dans HI liquide, l'iode et l'oxychlorure de phosphore ; dans H^2S liquide, le soufre, l'oxychlorure de phosphore, HBr et HCl . Se dissolvent avec décomposition dans HCl liquide : KCN , KCNS , $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{Na}$. Enfin, en ce qui concerne les corps organiques, sont solubles dans HCl , HBr , HI , H^2S liquide : les bases ammoniacales organiques, aldéhydes, cétones, alcools, éthers des acides gras et aromatiques, cyanures, sulfocyanates, hydrocarbures et corps nitrés. L'hydrogène sulfuré liquide est un excellent dissolvant pour tous ces corps ; ces solutions sont en général non conductrices, tandis que les solutions dans les hydracides halogénés conduisent généralement le courant. Ces auteurs mesurent enfin la conductibilité de quelques unes de ces solutions, ainsi que leur élévation ébullioscopique, en prenant comme constantes les nombres fournis par la formule de van t'Hoff : 720 pour HCl , 1770 pour HBr , 620 pour H^2S .

M. VÈZES.

Les hydracides halogénés comme dissolvants et conducteurs (III) : Nombres de transport de quelques corps dissous ; B.-D. STEELE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 167-178 ; 6.4.1906). — Étude, avec des appareils dont on trouvera la description, avec figures, dans le mémoire original, du transport des ions dans les solutions bromhydriques d'éther, de bromure de triéthylammonium, d'acétone et de méthylhexylcétone.

M. VÈZES.

Les hydracides halogénés comme dissolvants et conducteurs (IV) : Les anomalies ; B.-D. STEELE, D. Mc. INTOSH et E.-H. ARCHIBALD (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 179-199 ; 6.4.1906).

— La comparaison des résultats numériques obtenus dans les trois mémoires précédents relativement au pouvoir dissolvant et ionisant des hydrures liquéfiés de Cl, Br, I, S, donne lieu à un certain nombre d'anomalies, qui ne paraissent pas absolument incompatibles avec la théorie des ions. En effet, lorsqu'une solution électrolytique contient une combinaison formée de n molécules du corps dissous, la concentration de cette combinaison est proportionnelle à la n^{e} puissance de la concentration du corps dissous, de sorte que l'expression de la conductibilité moléculaire de l'électrolyte devient xV^n au lieu de xV ; cette expression étant proportionnelle au degré α de dissociation électrolytique, il en résulte que la variation de la conductibilité moléculaire avec la dilution s'effectue, pour l'électrolyte, de la même manière dans les hydracides liquéfiés que dans l'eau. — Cette variation résulte vraisemblablement de l'existence, dans l'électrolyte, de combinaisons contenant un nombre de molécules du dissolvant qui varie avec la dilution. — Le manque de concordance entre les mesures de conductibilité et les mesures ébullioscopiques est une conséquence nécessaire de la formation de polymères ou de combinaisons dans la solution, et peut être considéré comme une preuve de cette formation. — La conductibilité des matières organiques, en dissolution dans les dissolvants considérés, s'explique par la formation de combinaisons de la matière organique avec le dissolvant ; la détermination des nombres de transport de quelques-unes de ces dissolutions montre que la matière organique est l'un des constituants du cation complexe qui se rend à la cathode.

M. VÈZES.

Contribution à l'étude des combinaisons oxygénées des halogènes (I, II) ; William BRAY (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 463 et 497 ; 30.1.1906). — La théorie de Förster et Gyr (*Zeit. f. Elektrochemie*, t. 9, p. 1 ; 1903), d'après laquelle l'iodate n'est que le produit secondaire de l'oxydation de l'ion iode, est confirmée par l'auteur, par l'étude des réactions de l'ion iode vis-à-vis de MnO^+K , de ClOH et de l'ozone. Il montre, en outre, que le produit primaire de cette oxydation peut aussi bien être de l'hypoiodite que de l'iode, comme l'ont supposé les auteurs précités. — Par des mesures cinétiques de la réaction entre l'ion iode et des solutions de H^+O^2 , $\text{S}^+\text{O}^+\text{K}^2$, AsO^+H^2 , IO^+H , il établit d'une façon certaine que c'est bien l'hypoiodite, qui est le terme primaire de cette oxydation.

C'est le même mécanisme qui préside à l'oxydation de l'ion iode par BrO^3H , ClO^3H et CrO^4H^2 . — Comme, dans l'action de l'ion iode sur des oxydants exempts d'oxygène, il est très peu vraisemblable qu'il se fasse d'abord de l'hypoiodite, on peut énoncer comme très vraisemblable la règle suivante : Tous les oxydants oxygénés transforment l'ion iode, par oxydation primaire, en hypoiodite ou acide hypoiodeux. — Il est très vraisemblable que l'ion brome et l'ion chlore se comportent de même, et par suite, que les acides halogénés du type XOH sont les constituants actifs des solutions aqueuses d'halogènes. — Le potentiel d'oxydation de la transformation $\text{IO}^3 \rightarrow \text{I}$ est plus élevé que celui de la transformation $\text{IOH} \rightarrow \text{I}$. — Au cours de ces recherches, l'auteur montre que l'iode peut être dosé dans une solution de bicarbonate de soude au moyen d'une solution d'hyposulfite, pourvu que la liqueur soit assez riche en ions iode (environ décimale) et saturée de CO^2 .

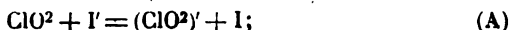
M. VÈZES.

Contribution à l'étude des combinaisons oxygénées des halogènes (III) : bioxyde de chlore ; William BRAY (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 569-608 ; 13.2.1906). — On sait que le bioxyde de chlore ClO^2 dérive de l'acide chlorique, soit par réduction au moyen de l'acide oxalique à 60° , soit par l'action de SO^4H^2 ou de HCl . L'auteur détermine son poids moléculaire à l'état de dissolution, soit dans l'eau, soit dans CCl^4 et trouve des valeurs concordant bien avec la formule ClO^2 . Ce bioxyde fournit un hydrate, $\text{ClO}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$, dont l'auteur détermine la solubilité dans l'eau, ainsi que celle du bioxyde anhydre : le point de transformation est à $18^\circ,2$, le point cryohydratique à $-0^\circ,79$. A ce point de vue comme au point de vue de ses autres propriétés physiques et chimiques, le bioxyde de chlore est très analogue au chlore. Sa réduction à l'état d'ion chlore donne lieu tout d'abord à la formation de chlorite, qu'il a été possible d'isoler dans l'action de I , NO^2 et Zn , et dont la présence paraît aussi très vraisemblable dans l'action de FeSO^4 ou de AsO^3H^2 . L'étude cinétique de la décomposition de ClO^2 en présence d'ions chlore confirme également l'hypothèse de la formation primaire de chlorite.

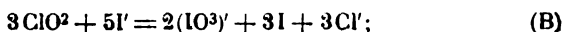
M. VÈZES.

Contribution à l'étude des combinaisons oxygénées des halogènes (IV) : la réaction entre le bioxyde de chlore et l'ion iode ; William BRAY (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 731-749 ; 13.3.1906). — L'ion iode agit de trois façons différentes, suivant les

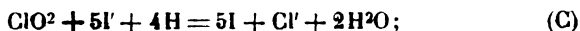
conditions de l'expérience, sur le bioxyde de chlore. En présence de bicarbonate alcalin, on a



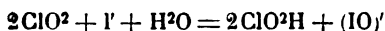
en solution neutre,



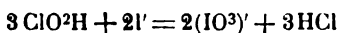
en liqueur acide,



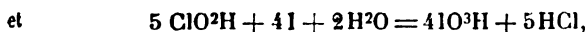
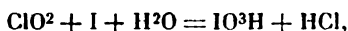
La réaction primaire, qui se produit instantanément, est la suivante :



L'auteur étudie également, la réaction



qui est très rapide, et qui, combinée avec A, donne la réaction B. C'est la seule réaction dans laquelle de l'iodate soit le produit de l'oxydation rapide de l'ion iode dans une solution acide de KI. Il n'est pas invraisemblable que l'iodate soit dû à une action secondaire. — La transformation de l'iode en iodate est réalisable par les réactions



dans lesquelles le rôle actif paraît être joué, non par I, mais par IOH.

M. VÈZES.

Sur le soufre amorphe (III) ; sur la nature du soufre amorphe et l'influence qu'exercent les corps étrangers sur la surfusion du soufre ; Alexandre SMITH et Willis B. HOLMES (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 257-298 ; 23.1.1906). — Suite des mémoires déjà analysés (*Bull. Soc. Ch.* (3) t. 32, p. 15, et (4) t. 2, p. 335). Les auteurs étudient le durcissement du soufre mou et montrent que sa transformation en soufre amorphe solide est rendue incomplète par une régression partielle à l'état de soufre soluble. Par précipitation au moyen d'acides concentrés, on obtient 100 0/0 de soufre insoluble, et l'impossibilité d'obtenir un état suffisant de division est la seule cause des faibles rendements que l'on observe en refroidissant du soufre fondu très fortement surchauffé. Par refroidissement rapide, on a obtenu, après durcissement complet, 4,20/0

de soufre insoluble avec du soufre ordinaire surchauffé à 130° , et 34 0/0 avec du soufre ordinaire surchauffé à 448° . La teneur en soufre insoluble obtenu par refroidissement brusque est notablement diminuée quand le soufre a été maintenu longtemps à 448° , ou chauffé quelque temps dans le vide, ou lavé à l'eau avant chauffage, ou employé aussitôt après sa cristallisation : tous ces traitements paraissent avoir éliminé les traces d'acide sulfurique que le soufre fournit par un séjour prolongé à l'air. — Des gaz, comme CO^2 , NH^3 , H^2S , passant dans du soufre fondu, lui ôtent la faculté de fournir du soufre insoluble ; leur emploi n'exerce cependant aucune influence sur l'épaississement du soufre au-dessus de 160° . Au contraire, l'air et SO^2 rendent au soufre ainsi traité la faculté de donner du soufre insoluble. Les éléments halogènes, leurs hydracides et même PO^4H^3 , exercent la même action. Le soufre traité avant fusion par NH^3 , et recristallisé aussitôt, se solidifie à $119^{\circ},17$ et ne contient pas de soufre insoluble. — L'addition de 2 0/0 d'iode facilite la formation de soufre insoluble par surchauffe et refroidissement brusque : on en a trouvé de 4 0/0 (à 110°) à 62,7 0/0 (à 448°). La quantité de soufre insoluble obtenue à 150° est proportionnelle à la teneur en iode, quand celle-ci est d'au moins 1 0/0. — Le soufre obtenu en éteignant dans l'eau froide du soufre brûlant, contient 51 0/0 de soufre insoluble ; le soufre bouillant, refroidi brusquement dans de l'éther, on donne 44,1 0/0. — L'identité de leurs points d'ébullition sous pression normale et sous pression réduite, comme aussi l'identité de leurs poids spécifiques, montre que le soufre donnant par refroidissement brusque du soufre insoluble, et le soufre qui n'en donne point, sont complètement identiques au voisinage de leur point d'ébullition ; de plus l'identité de leur solubilité entre 120° et 160° montre que ces deux soufres sont encore identiques au-dessous du point de transformation (160°) de S_{μ} en S_{λ} . Il résulte de là que le soufre fondu, quelle que soit son origine, contient du soufre insoluble dans une proportion qui ne dépend que de la température, et qui ne dépend nullement des traitements à l'ammoniaque ou autres qu'il a pu subir. Le soufre insoluble est donc, d'après cela, du soufre S_{μ} surfondu, la forme S_{μ} étant la forme stable au-dessus de 160° . Quand du soufre pur est débarrassé de SO^2 , soit par recristallisation ou par l'action de CO^2 au-dessus de 310° , soit par NH^3 ou H^2S à l'état fondu, le soufre S_{μ} se transforme si vite en soufre soluble, qu'il ne peut pas se surfondre. Au contraire, en présence de traces de SO^2 , de I ou des autres substances analogues indiquées plus haut, le soufre S_{μ} est plus ou moins complètement surfondu et donne du soufre amor-

phe ; la façon dont agit ce dernier groupe de corps est encore à élucider. Il faut remarquer en terminant, l'analogie que présentent ces phénomènes avec ceux que l'on observe dans le refroidissement de la fonte et de l'acier.

M. VÈZES.

Sur un changement d'état du soufre solide ; Fr. HOFFMANN et R. ROTHE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 113-124 ; 20.3.1906). — Le refroidissement du soufre liquide, enregistré par un pyromètre enregistreur, manifeste à 160° un point d'arrêt très net, indice d'une transformation ; cette transformation ayant été étudiée récemment par Smith, Holmes et Hall (*Bull. Soc. Ch.* (4), t. 2, p. 335), les auteurs publient les résultats qu'ils ont obtenus de leur côté par une méthode un peu différente. La transformation en question consiste dans le passage de l'état fluide à l'état visqueux, passage qui est parfois instantané, surtout quand la température varie rapidement. Il semble qu'il y ait là un véritable point de transformation, lié à un changement de l'énergie interne, et constitué par la coexistence de deux phases en équilibre : on observe en effet, par refroidissement, à cette température de 160°, le dédoublement du soufre liquide en deux couches séparées par un ménisque ; ce serait le premier cas connu d'un système formé par un seul constituant, partagé en deux phases liquides coexistantes. Mais il faut noter que ce phénomène est d'autant plus sensible que la variation de température est plus rapide, et que la séparation en deux phases, comme le point d'arrêt de la courbe des températures, disparaissent quand le refroidissement est lent. Il n'y a donc pas là un point de transformation au sens strict du mot, les deux phases en question ne pouvant coexister à l'état stable, parce qu'elles sont solubles l'une dans l'autre et n'apparaissent distinctes que grâce à des phénomènes de faux équilibre.

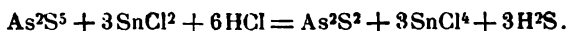
M. VÈZES.

Le point d'ignition du soufre ; R. H. Mc CREA et A. WILSON (*Chem. News*, t. 96, p. 25 ; 7.1907). — Reprenant les expériences de Rutherford Hill sur ce sujet au moyen d'un autre appareil, les auteurs ont trouvé que la température d'ignition du soufre dans l'air, toutes corrections faites, était de 261°.

A. HÉBERT.

Sur la réduction du trisulfure et du pentasulfure d'arsenic à l'état de bisulfure ; R. EHRENFELD (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3962-3965 ; 26.10.1907). — Il est arrivé parfois que des commençants ont trouvé de l'arsenic au lieu d'antimoine dans des mélanges renfermant de l'étain. L'auteur s'est assuré, en faisant bouillir peu-

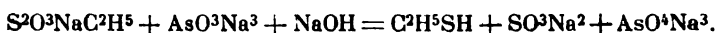
dant quelques heures, avec HCl étendu, du trisulfure (ou du penta-sulfure d'arsenic) en présence d'un excès de SnCl^2 , que le ppté arsenical virait du jaune au rouge orangé foncé, et subissait une transformation presque complète en réalgar :



Le chlorure stanneux est le seul qui réduise ainsi As^3S^3 ou As^2S^5 ; on n'a pas de réduction avec PCl^3 , AsCl^3 , SbCl^3 , non plus qu'avec FeCl^2 , ni CrCl^2 .

L. BOURGEOIS.

Action de l'arsénite de sodium sur l'éthylhyposulfite de sodium ; A. GUTMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2818-2823; 22.6.1907). — En sol. alcaline, l'arsénite de sodium réagit comme il suit sur l'éthylhyposulfite de sodium :



L'auteur a de plus constaté que l'éthylhyposulfite de sodium ne réagit pas sur une sol. décime d'iode, ne dissout pas AgCl , etc., ne décolore pas les sels cuivriques, ne forme pas non plus de sulfocyanate avec les cyanures.

L. BOURGEOIS.

Sur l'amalgame d'ammonium ; G. Mac PHAIL SMITH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2941-2947; 22.6.1907). — Voir notamment Le Blanc (*Zeit. physik. Ch.*, t. 5, p. 467), Moissan (*Bull.*, 3^e série, t. 27, p. 715) et Rich et Travers (*Bull.* (4), t. 2, p. 10). Ayant répété dans des conditions variées et avec des amalgames de divers métaux alcalins ou alcalino-terreux, les expériences de Moissan, sur la formation de l'amalgame d'ammonium, l'auteur trouve que les conclusions de ce dernier ne sont pas fondées ; il se rallie au contraire aux vues de Le Blanc et admet qu'on a bien affaire à un alliage NH^4Hg^m (m très grand) dissous dans un excès de mercure libre.

L. BOURGEOIS.

Sur l'amalgame d'ammonium ; M. W. TRAVERS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3949-3950; 28.9.1907). — Réponse à quelques critiques dirigées contre le travail de MM. Rich et Travers (voir le mémoire précédent).

L. BOURGEOIS.

Remarques au sujet du travail de G. Mac Phail Smith sur l'amalgame d'ammonium; A COEHN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3192-3193; 20.7.1907). — Court article de polémique (voir les deux mémoires précédents).

L. BOURGEOIS.

Réponse à M. Alf. Coehn (sur l'amalgame d'ammonium); G. Mac PHAIL SMITH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4298-4299; 26.10.1907). — Court article de polémique; voir *ibid.*, p. 2941 et 3192.

L. BOURGEOIS.

Calcium; ses propriétés et ses emplois possibles; Arthur E. PRATT (*Chem. News*, t. 96, p. 100; 8.1907) — Le calcium pur est blanc d'argent, rapidement oxydé dans l'air humide, malléable, de densité 1.52, possédant une chaleur spécifique élevée et bon conducteur de l'électricité, d'une dureté analogue à celle de l'aluminium, sublimable entre 700 et 800° dans le vide et fondant à basse température.

C'est un agent réducteur énergique qui peut servir à ce titre en métallurgie pour réduire les oxydes ou les sulfures, pour éliminer les gaz dissous et pour enlever les impuretés en formant avec elles certains composés. Le travail du cuivre peut mettre à profit ces diverses actions.

A. HÉBERT.

Remarques sur les mélanges de thorium et de cérium; R. J. MEYER et A. ANSCHÜTZ (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2639-2647; 8.6.1907). — La calcination des mélanges en diverses proportions de nitrates de thorium et de cérium fournit un résidu dont le poids correspond bien à la formation de ThO_2 et CeO_2 , sans Ce_2O_3 . Cependant, distillé avec KI en sol. chlorhydrique, le produit met en liberté moins d'iode que n'en comporterait CeO_2 pur, ce qui semble indiquer que Ce_2O_3 aurait pris naissance. Les auteurs pensent que 6-7 p. de CeO_2 sont passés à l'état de sol. solide dans 100 p. de ThO_2 et dès lors ne réagissent plus. Dans le mélange pour becs à incandescence (1 0/0 de CeO_2), cet oxyde est donc entièrement dissous par la thorine. Du reste, la proportion de CeO_2 dissous varie avec la T de calcination (33 0/0 à 500°; 7,6 à 650°; 7,2 à 1000°). D'autre part, à l'état de pureté, l'oxyde de cérium calciné à 500° renferme au contraire un excès d'oxygène actif pouvant même atteindre CeO_3 .

L. BOURGEOIS.

Sur un nouveau minéral renfermant de l'yttrium et du niobium; O. HAUSER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3117-3119; 20.7.1907). — Analyse d'un minéral de Norvège ayant l'aspect de l'euxé-

nite ou de la thorite, mais formé essentiellement d'un niobate d'yttrium :

Anhydride niobique.....	38,52
Anhydride titanique.....	6,48
Ytria.....	36,99
Oxyde de lanthane (cérium, didyme)..	4,01
Alumine.....	0,98
Oxyde ferrique.....	2,34
Chaux.....	1,93
Oxyde de plomb.....	0,26
Perte au feu.....	8,76
	100,27

Absence complète d'uranium.

L. BOURGEOIS.

Les chromates alcalins ; F. A. H. SCHREINEMAKERS (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 71-98 ; 20.3.1906). — Etude systématique des états d'équilibre auxquels donnent lieu les systèmes ternaires formés d'eau, d'anhydride chromique et de l'un des oxydes Li_2O , K_2O , $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ et Na_2O . Ses résultats, traduits par des diagrammes en coordonnées triangulaires, peuvent se résumer comme il suit. Les monochromates et bichromates sont solubles sans décomposition dans l'eau pure ; parmi les tri et tertachromates, ceux de sodium sont seuls dans le même cas, ceux de potassium et d'ammonium étant décomposés par l'eau. La solubilité des monochromates est représentée par les nombres suivants (grammes de sel dissous à saturation dans 100 gr. d'eau, à la température de 30°) : 40,46 gr. de $\text{CrO}^3(\text{NH}_4)^2$, 64,91 gr. de CrO^3K^2 , 87,36 gr. de CrO^3Na^2 , 99,94 gr. de CrO^3Li^2 . L'ordre de solubilité des bichromates est différent : 18,12 gr. de $\text{Cr}^2\text{O}_7\text{K}^2$, 47,17 gr. de $\text{Cr}^2\text{O}_7(\text{NH}_4)^2$, 130,4 gr. de $\text{Cr}^2\text{O}_7\text{Li}^2$, 197,6 gr. de $\text{Cr}^2\text{O}_7\text{Na}^2$. On voit que les bichromates de Na et Li sont beaucoup plus solubles que les monochromates correspondants, celui d'ammonium un peu plus, celui de K beaucoup moins. La solubilité de CrO^3 dans l'eau est accrue par l'addition d'alcalis, et le domaine de CrO^3 solide dépend de l'alcali ajouté. Il est assez petit par addition de potasse ou d'ammoniaque, plus grand par addition de soude et surtout de lithine. Le domaine des alcalis solides est aussi très différent ; il est très petit pour $\text{KOH}, 2\text{H}_2\text{O}$, plus grand pour $\text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}$, très grand pour $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$. Enfin l'addition de CrO^3 modifie de diverses façons la solution saturée des monochromates : dans le cas de K, Li et NH_4 , il peut en résulter une précipitation de bichromate, ce qui est impossible dans le cas de Na.

M. VÈZES.

Sur la préparation et les propriétés des fluorures du molybdène sexvalent; O. RUFF et F. EISNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2926-2935; 22.6.1907). — Du molybdène aluminothermique finement divisé est introduit dans un tube de platine bouché à un bout et, sur la masse refroidie à $-30-40^{\circ}$, on recueille du fluor. L'appareil étant alors muni d'un récipient de verre ajusté avec de la cire à cacheter, et refroidi à -70° , on laisse le tube se réchauffer et on pousse graduellement la T jusqu'à $+60-70^{\circ}$; on purifie le produit par une redistillation. On a ainsi l'*hexafluorure de molybdène*, MoF_6 , masse de crist. mous, incolores, fus. à $+17^{\circ}$, en un liq. incolore, qui bout à $+35^{\circ}$ ($h=760^{\text{mm}}$), fume à l'air. Sol. dans un excès d'eau sans coloration, décomposé par l'humidité ou par une faible quantité d'eau, et aussi par les lessives alcalines ou l'ammoniaque; avec les fluorures alcalins, il donne des fluomolybdates. Pas de réaction avec l'oxygène, le chlore, ni avec SO_2 , mais réagit vivement avec NH_3 gazeux, avec PCl_3 , POCl_3 , AsCl_3 , SbCl_3 . Donne une coloration bleu-indigo avec les substances organiques; se colore de même au contact des métaux sauf l'or et le platine.

On prépare l'*oxytétrafluorure de molybdène*, MoOF_4 , en faisant réagir HF anhydre (3 fois la quantité théorique) sur MoOCl_4 brut; la réaction se fait à $+30^{\circ}$. On élève peu à peu la T et on recueille ce qui passe vers 230° . Matière blanche, déliquescente à l'air avec coloration bleue, fus. à $97-98^{\circ}$, bout vers 180° ; $D_{20}=3,001$. Sol. dans l'eau avec vive action; la sol. aqueuse laisse par évaporation MoO_3 . Réagit sur les chlorures de métalloïdes et sur la pyridine.

On obtient d'une façon analogue par MoO^2Cl_2 le *dioxydifluorure de molybdène*, MoO^2F_2 ; dans la sublimation de ce produit, on recueille aussi un hydrate $\text{MoO}^2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le sel anhydre est blanc, très hygroscopique, sublimable à $265-271^{\circ}$ sans fusion; $D_{20}=3,494$. Sol. dans l'eau et dans l'alcool, réagit sur les chlorures des métalloïdes; donne avec la pyridine un produit blanc, microcristallin.

L. BOURGEOIS.

Miroirs de cuivre; F. D. CHATTAWAY (*Chem. News*, t. 96, p. 85; 8.1907). — Au cours de ses recherches sur l'oxydation des hydrazines aromatiques, l'auteur a observé que, quand les solutions d'oxyde cuivrique sont réduites par ces composés, le métal se dépose sur le verre sous forme d'une pellicule brillante, cohérente, en donnant de beaux miroirs.

A. HÉBERT.

Remarques sur la solubilité de HgCl_2 dans l'acétate d'éthyle et l'acétone ; A. H. W. ATEN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 121-123 ; 22.12.1905). — La solubilité de HgCl_2 dans l'acétate d'éthyle est représentée, de -15° à $+25^\circ$, par une parallèle à l'axe des températures, comme l'a déjà montré Etard (*Ann. Ch. Phys.*, 7^e série, t. 2, p. 503 ; 1894) ; mais sa valeur est notablement plus faible que celle qu'indique cet auteur : 9,2 mol. 0/0 au lieu de 19 mol. 0/0.

Il en est de même pour la solubilité de HgCl_2 dans l'acétone, entre $+13^\circ$ et $+25^\circ$; mais, au-dessous de $+13^\circ$, on observe une courbe d'allure toute différente, et les cristaux recueillis après un long repos de la solution saturée dans ces conditions correspondent à la composition $\text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Cette seconde courbe est donc la courbe de solubilité de cette combinaison, dont le point de transformation correspond à $+13^\circ$ et 24 mol. 0/0 HgCl_2 . L'écart de ce point avec la composition (50 mol. 0/0) de la combinaison montre que cette dernière est fortement dissociée.

M. VÈZES.

Sur l'oxyde et le sous-oxyde d'argent ; Gilbert Newton LEWIS (*Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 449-464 ; 10.5.1906). — Guntz (*C. R.*, t. 128, p. 996 ; 1899) a signalé récemment l'existence, dans la dissociation de l'oxyde d'argent Ag_2O , depuis longtemps établie par Le Chatelier, d'un terme de passage, le sous-oxyde $\text{Ag}^{\text{I}}\text{O}$, qui serait le produit de cette dissociation, et qui se dissocierait à son tour en argent et oxygène. Par des mesures de la tension assurant l'équilibre du système oxyde d'argent-argent-oxygène aux températures de 302° , 325° et 445° , l'auteur établit que, au moins entre ces limites de température, aucun sous-oxyde ne prend naissance. Des tensions ainsi trouvées (20,5, 32 et 207 atmosphères), et de la forme de la courbe qui les relie aux variations de la température, l'auteur déduit, par la formule connue, la chaleur de formation de l'oxyde d'argent : le nombre ainsi trouvé (64 cal.) concorde bien avec la moyenne (63 cal.) des déterminations de la même grandeur par voie calorimétrique. Il déduit enfin des mêmes données la tension de dissociation de l'oxyde d'argent à 25° , qui est de $5 \cdot 10^{-4}$ atmosphères.

M. VÈZES.

Sur l'action de l'ozone à l'égard de l'argent et du mercure métalliques ; W. MANCHOT et W. KAMPSCHULTE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2891-2898 ; 22.6.1907). — Pour réussir la tache noire produite par l'ozone sur une lame d'argent, il convient de chauffer (le

mieux à 220-240°) et de laisser refroidir pendant que l'ozone agit. Au-dessus de cette T. le phénomène est moins marqué et devient nul à 450°. Peu importe que l'ozone soit sec ou humide. On peut prendre de l'ozone à 0,2 0/0. Le métal doit être soigneusement nettoyé avant l'expérience, car des traces d'impuretés peuvent induire en erreur sur la présence d'ozone. Ainsi agissent comme catalyseurs les oxydes des métaux lourds, le ruthénium, le palladium, le platine. La tache formée par l'ozone sur l'argent disparaît par la chaleur, mais par contre l'endroit primitivement touché noircit à nouveau par l'ozone, et ceci même à froid. De même un traitement préalable de quelques heures à l'acide azotique étendu suivi d'un lavage, rend l'argent très sensible même à froid à l'action de l'ozone; le phénomène persiste encore si l'argent a été chauffé même près de son p. de fus.

Le mercure commence à être oxydé par l'ozone à 120°; l'action est maxima vers 170°, il y a alors coloration bleue. A 250°, on n'observe plus rien.

L. BOURGEOIS.

CHIMIE ORGANIQUE

La composition chimique du pétrole de Bornéo; Humphrey Owen JONES et Hubert Arthur WOOTTON (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1146-1150; 7.1907). — Le pétrole de Bornéo est composé de parties sensiblement égales d'hydrocarbures homologues de la paraffine, du cyclohexane et de la série aromatique et renferme des carbures de la série du naphthalène dans la proportion de 6 à 70/0. Les portions les moins volatiles du pétrole sont optiquement actives.

On peut en faire des sources de dérivés nitrés et aminés des hydrocarbures aromatiques, qui peuvent être obtenus très purs et en grande quantité.

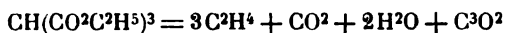
A. HÉBERT.

Note sur la réaction entre le bromure d'éthyle et le chromate d'argent; Arthur JACQUES (*Chem. News*, t. 96, p. 77; 8.1907). — En présence d'eau, ces deux substances réagissent en donnant une solution rouge contenant notamment de l'alcool, de l'acide chromique et en formant du bromure d'argent. En l'absence d'eau, la réaction est lente; après trois semaines, il se forme une

poudre rouge brun mélangée de bromure d'argent qu'on peut enlever par le cyanure de potassium. La poudre, séchée dans un dessiccateur, puis chauffée, se décompose avec production de chaleur et de lumière, en oxyde chromique, acide carbonique, eau et autres vapeurs. Avec la soude, elle donne une solution jaune renfermant de l'alcool et du chromate de sodium, ce qui tendrait à montrer que cette substance est du chromate d'éthyle.

A. HÉBERT.

Sur le sous-oxyde de carbone ; O. DIELS et G. MEYERHEIM (*D. ch. G.*, t. 40, p. 355-368 ; 26.1.1907). — Les auteurs ont complété l'étude de ce singulier composé ; ils montrent qu'on peut l'obtenir également en chauffant avec P_2O_5 les éthers méthylique, benzylique ou phénylique de l'ac. malonique, ou encore les éthers oxalacétique et méthényltricarbonique. Dans ces 2 derniers cas, il se dégage aussi de l'éthylène :



L'ac. malonique lui-même fournit, dans les mêmes conditions, de 10 à 12 0/0 de sous-oxyde pur ; le mode opératoire est décrit en détail dans le mémoire original.

Le sous-oxyde de carbone pur fond à -107° ; sa densité à 0° est égale à 1.11 ; il se polymérise peu à peu à basse température sans modifier sa composition, tandis qu'à une température plus élevée, il se dédouble en CO , CO^2 , $(C^3O^2)^n$ et en autres oxydes de carbone de formule plus compliquée. Quant au polymère, il fixe avidement H^2O en dégageant CO^2 .

L'anhyd. acétique bouillant se décompose sous l'influence de P_2O_5 en donnant naissance à une petite quantité d'ac. déhydracétique.

P. FREUNDLER.

Sur l'alcool α,α -dichlorisopropylique et la préparation de l'aldéhyde dichlorée ; A. WOHL et H. ROTH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 212-218 ; 26.1.1907). — Les auteurs ont essayé de préparer l'alcool α,α -dichlorisopropylique $CH^3.CHOH.CHCl^2$ par diverses méthodes. La réduction de l'alcool trichlorisopropylique (isopral) par le zinc et l'ac. acétique n'a fourni que du dichloropropylène ; l'action de $NaOC^2H^5$ sur le même composé a donné naissance à l'éthyllactate d'éthyle ; enfin, l'action du zinc-éthyle ou celle du bromure de Mg -butyle tert. sur la dichloracétone n'ont pas fourni de meilleurs résultats.

En revanche, le composé cherché a été obtenu en condensant l'ald. dichloracétique avec le bromure (et non l'iodure) de méthyle-Mg. Il est liquide et bout à 49-51° sous 12 mm. et à 146-148° sous 765 mm. L'aldéhyde dichlorée elle-même se prépare avec un rendement de 70 0/0 en saponifiant le dichloracétal par l'anh. benzoïque, en présence d'une petite quantité de SO^4H^2 concentré, à 180-200°.

P. FREUNDLER.

Rectification au sujet de la semicarbazone de l'aldéhyde nonylique ; C. HARRIES et M.-O. TURK (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2756; 8.6.1907). — Le point de fusion de la semicarbazone de l'ald. nonylique provenant de l'ozonide de l'ac. oléique avait été fixé par les auteurs à 84° (*Bull. Soc.* (4), t. 2, p. 592; 1907), tandis que Bagard (*Bull. Soc. ch.* (4), t. 1, p. 351; 1907) le fixe à 100°. Vérification faite, c'est cette dernière valeur qui est correcte, si l'on a soin de purifier l'aldéhyde en passant par son bisulfite.

M. SOMMELET.

Sur l'aldéhyde aminolactique ; A. WOHL et H. SCHWEITZER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 92-102; 26.1.1907). — La synthèse de cette aldéhyde a été effectuée de la façon suivante :

L'acétal de l'acroléine a été agité à froid avec une sol. aq. de ClOH (celle-ci s'obtient en saturant de Cl une sol. de NaHCO^3) ; on obtient ainsi l'acétal α -oxy- β -chloropropionique sous la forme d'un liquide bouillant à 106° sous 11 mm. (dér. benzoylé bouillant à 128° sous 0^{mm}.3) ; l'acétal méthylique bout à 97-98° sous 11 mm. et son dér. benzoylé à 68° sous 0^{mm}.25.

L'oxydation manganique de l'acétal méthylique conduit à l'ac. α -chloro- β -diméthoxypropionique $\text{CO}^2\text{H}.\text{CHCl}.\text{CH}(\text{OCH}^3)^2$ qui n'a pas été isolé, sinon à l'état d'éther méthylique (éb. 86° sous 11 mm.) et d'éther éthylique (éb. 116-117° sous 11 mm.). Cette réaction fixe la constitution de l'acétal chloroxypropionique.

En chauffant ce dernier avec une sol. de NH^3 dans l'alc. méthyl. et un peu de NaI , en autoclave, à 120-130°, on obtient l'acétal β -aminolactique $\text{CH}^2(\text{NH}^2).\text{CHOH}.\text{CH}(\text{OCH}^3)^2$ sous la forme d'aig. blanches f. vers 55-58°, très sol. dans l'eau, l'alcool, etc., peu sol. dans l'éther et la ligroïne ; éb. 110-111° sous 11 mm. L'acétal diéthylique bout à 120-121° sous 14 mm. La formation, en apparence anormale, de ces acétals β -aminés s'explique si l'on admet la production intermédiaire d'un oxyde éthylénique $\text{CH}^2-\text{CH}.\text{CH}(\text{CH}^3)^2$.



HCl concentré froid transforme ces acétals en *chlorhydrate d'ald. aminolactique* $\text{CH}^2(\text{NH}^2).\text{CHOH}.\text{CHO}.\text{HCl}$; aig. décomp. vers 137-140°, sol. dans l'eau, insol. dans les liquides organiques secs. L'ald. elle-même n'a pu être isolée; lorsqu'on décompose le chlorhydrate par la diéthylamine en sol. alcool., on obtient une poudre blanche répondant à la formule $\text{CH}^2(\text{NH}^2).\text{CHOH}.\text{CH}=\text{N}.\text{CH}^2.\text{CHOH}.\text{CHO}$; ce composé est sol. dans l'eau et les sol. aq. paraissent renfermer un trimère qui se dépolymérise sous l'influence des acides, de PtCl_4 ou de la chaleur.

Le chlorhydrate de l'ald. aminolactique a été transformé en *semicarbazone* (crist. hygroscopiques f. à 74-75°, très sol. dans l'eau), en *hydrazone* f. vers 209-210° et en *chloroplatinate* décomp. >155° (tables rhombiques). Enfin, l'oxydation du même chlorhydrate par l'eau de Br a fourni de l'isosérine. P. FREUNDLER.

Sur le glyoxal monomoléculaire et sur son trimère; C. HARRIES et P. TEMME (*D. ch. G.*, t. 40, p. 165-172; 86.1.1907). — Les auteurs ont réussi à préparer le glyoxal monomère $\text{CHO}.\text{CHO}$ en chauffant avec de l'anhyd. phosphorique le glyoxal polymérisé du commerce; dans ces conditions, il se dégage des vapeurs vertes que l'on condense à l'abri de l'humidité au moyen de neige carbonique et d'éther. On obtient ainsi un dépôt de cristaux jaune d'or, f. vers 15°; éb. 51° sous 776 mm. Cette substance s'altère très rapidement en se polymérisant; elle possède une odeur piquante et une densité de 1.3826 à 20°, et elle se dissout dans les liquides organiques anhydres. Une trace d'humidité la transforme instantanément en glyoxal polymérisé insoluble, tandis qu'elle se dissout avec échauffement lorsqu'on la projette dans un grand excès d'eau. La solution ainsi obtenue renferme le monomère; elle réduit le nitrate d'Ag ammoniacal, mais non la liqueur de Fehling.

Le trimère $(\text{CHO}.\text{CHO})_3$ s'obtient en ozonisant l'ald. cinnamique en sol. dans CHCl_3 , chassant ensuite le dissolvant et décomposant l'ozonide huileux par l'eau. La sol. aqueuse ainsi obtenue est débarrassée des produits huileux par des épuisements à l'éther, puis concentrée dans le vide jusqu'à formation d'un dépôt blanc qu'on lave à l'éther et qu'on sèche sur P_2O_5 . Ce trimère est sol. dans l'alcool et dans l'eau; il se décompose sans fondre vers 175-200° et réduit la liqueur de Fehling. Les divers réactifs auxquels on l'a soumis l'ont toujours dépolymérisé; ainsi, la semicarbazide l'a transformée en *disemicarbazone* inf. à 270°, et l'alcool chlorhydrique en *tétracétal* (éb. 88-89° sous 14 mm.).

Le *méthylglyoxal* monomère a également été obtenu sous la forme d'une huile jaune, douée d'une odeur piquante et émettant des vapeurs vertes.

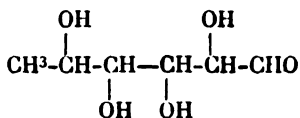
P. FREUNDLER.

Recherches sur le fucose ; Willy MAYER et B. TOLLENS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2434-2441; 8.6.1907). — Le fucose est retiré du fucus par le procédé expérimenté par Günther, Lasniewski, Widtsøe, Mùther (*Bull. Soc.* (3), t. 34, p. 513; 1905); les eaux-mères retiennent de l'arabinose et du glucose.

Oxydation du fucose par NO³H. — L'oxydation faite au moyen de NO³H, D=1.15, a fourni un acide qui a été transf. successivement en sel de Ca et sel de Sr. L'analyse de ce dernier corr. à C⁵H⁶O⁷Sr + 3H²O dérivant d'un *acide trioxyglutarique*; une nouvelle oxydation a donné un acide dextrogyre ayant un sel de K lévogyre. Ce caract. rappelle l'acide trioxyglutarique provenant de l'oxydation du d.-arabinose.

Acide fucohexonique. — Obtenu par le fucose et HCN, en présence de NH³; après 4 jours, on traite par la baryte et décomp. ce sel par SO⁴H²; *lactone de l'acide fucohexonique* cristaux suintant à 252° et f. à 160°, α_D = +33°3; *sel de Ba*, hydrate; *sel de Ca*; *sel de Cd* (C⁷H¹²O⁷)²Cd + 2H²O; *phénylhydrazide* f. 214-218°; l'ac. fucohexonique oxydé par NO³H ne fournit pas d'ac. mucique comme le fait l'ac. rhamnohexonique, mais C²O⁴H³ et un acide dont le sel de Ca est sol. en C²H⁴O³.

Au point de vue de la constitution, le fucose diffère du rhamnose, puisque l'ac. fucohexonique ne donne pas d'ac. mucique à l'oxydation, mais il se rapproche du d.-arabinose. Les auteurs lui attribuent la formule



M. SOMMELET.

La réaction entre le chlorure de méthylène et le dérivé sodé du malonate d'éthyle ; Frank TUTIN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1141-1146; 7.1907). — L'auteur a étudié la réaction qui se produit quand on chauffe du chlorure de méthylène avec une solution alcoolique du dérivé sodé du malonate d'éthyle, et il a examiné les produits obtenus :

- 1° Un sel de sodium cristallisant de l'alcool en feuillets jaunes ;
- 2° Un acide cristallisant en aiguilles fondant à 132°;

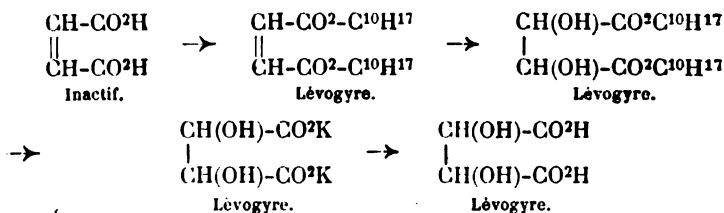
3° Un acide obtenu sous forme de petites aiguilles à peu près insolubles dans tous les solvants.

Le sel de sodium jaune, déjà obtenu par Perkin et Prentice (*Chem. Soc.*, 1891, t. 59, p. 994) possède la formule $C^{14}H^{21}O^6CO^2Na$ et par décomposition par l'acide sulfurique, donne un liquide acide $C^{14}H^{21}O^6.CO^2H$ coloré en violet par le chlorure ferrique. Par hydrolyse, ce premier acide se transforme d'abord en un autre acide fondant à 305° , puis en un *acide tétracarbonique* $C^6H^8(CO^2H)^4$ fondant à $138-139^\circ$, mais non identique avec l'acide cis-cyclohexane-tétracarbonique-1 : 2 : 4 : 5, quoique fondant à la même température. La substance fusible à 132° possède la formule $C^{16}H^{24}O^6(CO^2H)^3$ et par hydrolyse donne un acide fusible à 306° . La substance insoluble, hydrolysée par le carbonate de sodium, se transforme en un sel de sodium $C^{29}H^{35}O^{10}Na_3, 6H^2O$ cristallisant en petites aiguilles ; le sel de potassium correspondant est insoluble dans l'eau et anhydre. L'acide de ces sels $C^{29}H^{35}O^{14}(CO^2H)^3$ cristallise en feuillets fusibles à 200° .

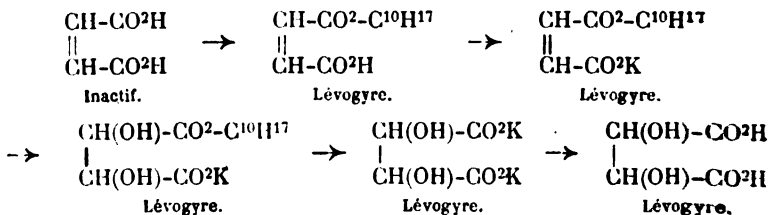
A. HÉBERT.

Études sur la synthèse asymétrique (6° partie). La synthèse asymétrique des acides tartriques optiquement actifs ; Alex. Mc KENZIE et Henry WREN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1215-1228 ; 7.1907). — La synthèse asymétrique de l'acide tartrique lévogyre a été effectuée de trois façons :

1° Par l'oxydation du fumarate de *l*-bornyle en solution dans l'acide acétique glacial par le permanganate de potassium :



2° Par l'oxydation du sel de potassium du fumarate acide de *l*-bornyle en solution aqueuse par le permanganate de potassium :



Dans ces deux cas, la transformation de $\begin{array}{c} \text{CH.CO}^3\text{H} \\ \parallel \\ \text{CH.CO}^3\text{H} \end{array}$ inactif, en $\begin{array}{c} \text{CH(OH).CO}^3\text{H} \\ | \\ \text{CH(OH).CO}^3\text{H} \end{array}$ actif, est rendue possible par l'introduction et l'élimination complète subséquente du groupement *l*-bornyle;

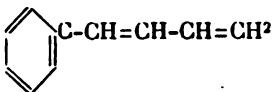
3° Par l'oxydation du fumarate de *l*-menthyle d'une façon analogue.

La synthèse asymétrique de l'acide tartrique dextrogyre a été effectuée par l'oxydation du sel de potassium du fumarate acide de *d*-bornyle.

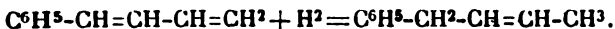
Au cours de leurs recherches, les auteurs ont isolé les principaux corps suivants : *Fumarate de l-bornyle*, aiguilles incolores, transparentes, fusibles à 106°, solubles dans l'alcool. — *R-tartrate de l-bornyle*, aiguilles fusibles à 115°,5-116°. — *Fumarate acide de l-bornyle*, feuilletts incolores, solubles dans le pétrole léger, fusibles à 116°5-117°. — *Fumarate de d-bornyle*, fondant à 106-107°. — *Fumarate acide de d-bornyle*, fondant à 117-118°.

A. HÉBERT.

Sur les propriétés optiques de quelques « styrolènes » ; August KLAGES (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1768-1772 ; 27.4.1907). — L'auteur a nommé *styrolènes*, les hydrocarb. benz. à 2 doubles liaisons dans la chaîne latérale du type



et qui présentent 2 syst. de liaisons conjuguées, l'un dans la chaîne lat., l'autre à la fois dans la chaîne lat. et dans le noyau. A l'hydrogénation, c'est le syst. de la chaîne lat. qui est atteint :

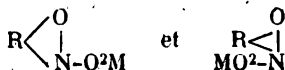


Mais, au point de vue optique, le phénylbutadiène et ses homologues se comportent comme dans le cas d'un double syst. conjugué, car ces carbures possèdent une réfraction mol. et une dispersion dont la valeur élevée ne s'expliquerait pas par la présence d'un seul des deux syst. En effet, l'exaltation atteinte pour les lumières rouge et jaune, les valeurs $\text{RM}_\lambda = +4.1$ et $\text{RM}_{\text{Na}} = +4.6$. Tandis que le styrolène ne manifeste qu'une exaltation $\text{RM}_{\text{Na}} = +1$, et l'isodiallyle $\text{CH}^3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^3$ une exalt. $\text{RM}_{\text{Na}} = +2$.

Phénylbutadiène, déjà pparé par von Heide par l'ald. cinnamique et $\text{C}^3\text{H}^5\text{MgBr}$ (*Bull. Soc.* (3), t. 32, p. 1179; 1904) dist. sur Ag pulv., il bout à 90° sous 15 mm. et se solidifie dans la glace; identique à celui déjà pparé par Klages (*Bull. Soc.* (3), t. 30, p. 498; 1903) $d_4^{15} = 0,9316$; $d_4^{16} = 0,9309$; $n_D^{16} = 1,61283$. — *Phényl-1-pentadiène-1.3* soit à partir du penténylbenzène par la méthode à HCl et à la pyridine (*D. ch. G.*, t. 39, p. 2591; 1906) soit à partir de l'ald. cinnamique et de $\text{C}^3\text{H}^5\text{MgBr}$, puis traitement direct par SO^4H^2 à 30 0/0 froid. Liq. incolore, mobile, $\text{Eb}_{16} = 116^\circ$, solidif. à -4° ; se polymérise à la longue, $d_4^{13} = 0,9384$. $N_{\text{Na}}^{13} = 1,61114$. Hydrogéné par $\text{Na} + \text{C}^3\text{H}^6\text{O}$, le phénylpentadiène se transf. en Δ^3 -*phénylpentène* $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CH=CH-C}^3\text{H}^5$, huile incol. $\text{Eb}_{30} = 141^\circ$, $\text{Eb} = 201^\circ$ sous la pr. ord., que l'ozone transf. en phénylacétaldéhyde. *Phényl-1-hexadiène-1.3*, par $\text{C}^3\text{H}^7\text{MgI}$ et l'ald. cinnamique; huile incol. $\text{Eb}_{19} = 135\text{-}136^\circ$, qui renferme encore le carbinol générateur; après traitements successifs à HCl et à la pyridine on obtient le produit pur, bouill. à 128° sous 16 mm.; $d_4^{20} = 0,9189$; l'emploi pour sa prép. de $\text{C}^3\text{H}^7\text{MgBr}$, suivi de l'action de SO^4H^2 à 40 0/0 le fournit direct. Après dist. sur Ag pulv. $d_4^{12} = 0,9253$, $n_D^{12} = 1,60252$. *Phényl-1-hexène-2*, par réduction à Na et $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$ du précédent. $\text{Eb. } 108^\circ$ sous 16 mm., $d_4^{16} = 0,8898$, $n_D^{16} = 1,5058$. *Phényl-1-méthyl-5-hexadiène-1.3*, par le brom. d'isobutylmagnésium et l'ald. cinnamique, puis action de SO^4H^2 à 30 0/0. Pour compléter la déshydratation du carbinol primitivement formé, il faut plusieurs dist. dans le vide, $\text{Eb}_{22} = 143^\circ$. $\text{Eb}_{16} = 136^\circ$; $d_4^{20} = 0,9248$; $n_D^{20} = 1,58727$. *Phényl-1-méthyl-6-heptadiène-1.3*, par le bromure d'isoamyle; liq. bouill. à $146\text{-}147^\circ$ sous 15 mm.; $d_4^{20} = 0,9508$; $n_D^{20} = 1,58547$.

M. SOMMELET.

Sur l'isomérisie des sels de nitrophénols et l'existence de composés métaquinoidiques; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 330-351; 26.1.1907). — L'auteur a réussi à préparer une série de paires de sels isomériques des nitrophénols, qui diffèrent par la coloration (série jaune et série rouge). De plus, certains nitrophénols fournissent des sels mixtes orangés, dédoublables par cristallisation fractionnée. M. Hantzsch estime que l'on peut représenter cette isomérisie par les schémas suivants :



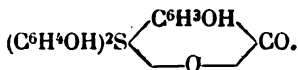
et il cherche à appuyer cette conception par divers arguments.

Les expériences de l'auteur ont porté en outre sur le *m*-dinitro-
phénol, les *o*-, *m*- et *p*-nitrophénols, le dinitro-2,6-*p*-crésol et l'ac.
picrique, ainsi que sur leurs sels de Ag, K, Tl, Na, Li, Cs, Rb,
Ba, Ca, NH₄, de pyridine, de pipéridine et de pentaméthylène-
diamine. Beaucoup de ces composés renferment de l'eau ou de
l'alcool de cristallisation.

P. FREUNDLER.

P. FREUNDLER.

Le p.-sulfoxyde de phénol donne des *dérivés diacétyl* et *diben-
zoylé*, fusibles respectivement à 84-85° et à 172°; son oxydation
par le permanganate de potassium en solution alcaline donne le
phénol-p.-sulfone; l'action de l'iodure d'éthyle donne le sulfoxyde
de p.-phénétyle; enfin la condensation du p.-sulfoxyde de phénol
avec l'acide salicylique donne la di-p.-oxyphénylsalicylthétine :



A. HÉBERT.

Digitized by Google

de paranitrophénétol par 30 gr. de sodium dissous dans 500 gr. d'alcool absolu, et faisant bouillir le tout au réfrigérant ascendant pendant 5 heures ; on sépare ensuite l'alcool par distillation, on lave à l'eau et on dessèche le produit noir obtenu. On le chauffe ensuite, par fractions de 5 gr., avec trois fois son poids de tournure de fer, et le p.-azophénétol distille : on le fait recristalliser dans l'alcool. Le produit ainsi obtenu fond à $159^{\circ},35 \pm 0,05$. Son point de transformation, déterminé par voie pyrométrique, est à $93^{\circ},7$. Sa courbe de solubilité dans l'acide acétique glacial donne un point anguleux à $94^{\circ},7$, s'écartant de 1° du point de transformation, avec lequel il devrait se confondre. Son étude calorimétrique donne lieu également à une discontinuité à $93^{\circ},7$: sa chaleur spécifique est de 0,350 au-dessous de cette température, 0,502 au-dessus, 0,521 à l'état liquide ; sa chaleur de fusion est de 35 cal., sa chaleur de transformation à $93^{\circ},7$ de 1,6 cal. — Son étude dilatométrique accuse également une différence entre les deux variétés solides : à la même température de 21° , leurs densités sont 1,2314 (variété stable au-dessous de $93^{\circ},7$) et 1,1977 (variété stable au-dessus). Enfin ces deux variétés diffèrent par leur couleur, la première étant jaune et la deuxième rouge.

M. VÈZES.

Dibromaminoazobenzène ; John Théodore HEWITT et Norman WALKER (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1138-1141 ; 7.1907). — Par l'action du brome sur une solution hydro-alcoolique d'aminazobenzène, Berju a obtenu (*D. chem. G.*, 1884, t. 17, p. 1403), un dibromoaminoazobenzène dont il n'a pas déterminé la constitution.

Les auteurs ont constaté que l'action du brome sur une solution acétique d'aminazobenzène en présence d'acétate de sodium donne de la benzèneazo-o.o.-dibromaniline fusible à 168° , qui forme le principal constituant du produit obtenu par la méthode de Berju. Ce corps fournit un *dérivé diacétylé* fondant à 137° et un *dérivé dibenzoylé* fondant à 220° . Sa constitution a été déterminée par sa réduction par l'hyposulfite de sodium qui donne la dibromo-2 : 6-p.-phénylènediamine, fusible à 137° et déjà isolée par Noeltting, Grandmougin et Michel (*D. ch. G.*, 1892, t. 25, p. 4334).

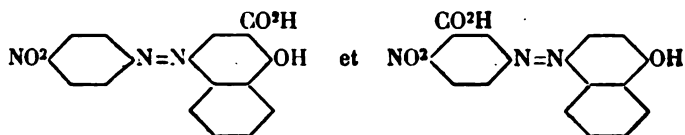
A. HÉBERT.

Couleur et constitution des azoïques (1^{re} partie) ; John Théodore HEWITT et Herbert Victor MITCHELL (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1251-1266 ; 7.1907). — Les auteurs ont appelé récemment l'attention sur le changement très marqué de couleur qui se produit

quand les dérivés p-nitrés des arylazo-p-phénols sont dissous dans les alcalis (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 36, p. 1138; 1906). Ils expliquaient ce fait en admettant que tandis que le benzène-azophénol forme des sels alcalins de constitution correspondante, les dérivés p-nitrés fournissent des sels dans lesquels le métal est attaché au groupe nitré et présentent ainsi la structure diquinoïdique. Ces relations sont marquées par les formules :



La confirmation de cette hypothèse a été obtenue par une comparaison entre les deux acides carboniques dérivés du p-nitrobenzène-azo- α -naphтол :



Ces composés fournissent des solutions alcalines bleu foncé ; mais tandis que les premiers donnent des précipités bruns avec les sels des métaux lourds, les derniers donnent des précipités bleus.

Les auteurs ont décrit notamment les composés suivants :

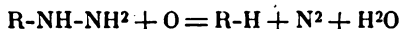
Acide nitro-2-amino-5-benzoïque, aiguilles jaune d'or, solubles dans la plupart des solvants organiques, fusibles à 235° environ en se décomposant. — *Acide nitro-2-acétylamino-5-benzoïque*, cristaux bruns pâle fondant à 210-220° en se décomposant. — *Paranitro-métacarboxybenzène-azo-4- α -naphтол*, poudre cristalline brun chocolat, fondant vers 260° en se décomposant. — *Acide nitrobenzène-azo-4-naphтол-1-carbonique-2*, fondant vers 242° en se décomposant. — *Acide o-nitrobenzène-azo-4-naphтол-1-carbonique-2*, petits prismes bruns se décomposant vers 200°. — *Acide m.-nitrobenzène-azo-4-naphтол-1-carbonique-2*, petits cristaux bruns se décomposant à 220-225°. — *p-Nitro-m-carboxybenzène-azophénol*, aiguilles rouges fusibles à 195°. — *p-Nitro-m-carboxybenzène-azo-o-nitrophénol*, petites aiguilles jaune rougeâtre, fondant à 214°. — *p-Nitrobenzène-azo-o-o-dibromophénol*, prismes brillants, brun doré, fusibles à 205-206°. — *p-Nitrobenzène-azosalicylaldéhyde*, petites aiguilles rouges, fondant à 192-193°, et donnant un dérivé acétylé et une phénylhydrazone.

A. HÉBERT.

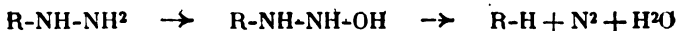
L'oxydation des hydrazines par l'oxygène libre ; **Frédéric Daniel CHATTAWAY** (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1323-1330 ; 7.1907).

— Les hydrazines de formule $R.NH.NH^2$, dans lesquelles R est constitué par un groupe cyclique, sont rapidement oxydées par l'oxygène libre, cette action étant accélérée par la présence d'alcalis. Dans le cas de la phénylhydrazine en solution dans 3 fois son poids de potasse alcoolique de concentration 4 N, l'oxydation est si rapide que le liquide fait effervescence abondante par dégagement d'azote par simple exposition à l'air.

Cette action semble être générale et se traduit par l'équation :



qui s'explique simplement en admettant que quand une hydrazine est oxydée, il se fait d'abord une oxyhydrazine instable qui se décompose ensuite :

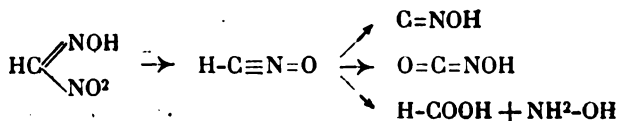


L'action qui se produit pendant l'oxydation des hydrazines est ainsi en rapport étroit avec celles des composés de diazonium dans lesquels le groupe diazonium est remplacé par de l'hydrogène.

A. HÉBERT.

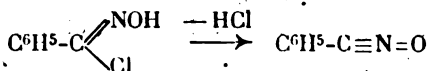
Contribution à la connaissance des oxydes de nitriles ; **Heinrich WIELAND** (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1667-1676 ; 27.4.1907).

— Les oxydes de nitriles $R-C \equiv N=O$ corresp. aux oxydes d'amines $R^3 \equiv N=O$. L'auteur avait supposé la prod. transitoire d'oxyde du formonitrile, lors de la transf. de l'ac. méthylnitrolique en ac. fulminique ; comme, à côté de ce dernier, on trouve $O=C=NH$, $HCOOH$ et H^2NOH , il semble que l'oxyde du formonitrile soit bien le générateur de ces diff. prod. :

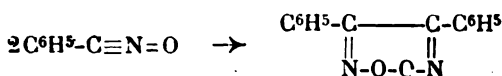


L'auteur s'est proposé d'étudier d'une façon approfondie, qq. oxydes de nitriles.

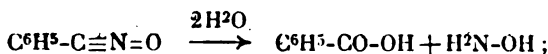
L'oxyde du benzonitrile, obtenu pour la 1^{re} fois par Werner (*D. ch. G.*, t. 27, p. 2199 ; 1894) se prépare par action d'une sol. aq. de CO^3Na^3 sur le chlorure d'ac. benzhydroxamique



à basse temp. ; on obtient une huile qui crist. peu à peu, et fond à 15°. A la temp. ord. cet oxyde est un liq. incolore, mobile, à odeur piquante, rappelant le sénévol et le nitrile ; il se polymérise facilement à froid totalement en moins d'une heure, en une masse incolore de *peroxyde de la diphénylglyoxime*.



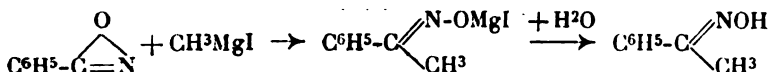
L'élévation de T ou la présence d'un alcali accélèrent la polym. ; celle-ci a lieu aussi quand l'oxyde du benzonitrile est dissous en C^6H^6 , dans l'éther ou dans H^2O , avec une vitesse qui dépend de la concentration de la sol. et de la nature du solvant. La sol. étherée à 2 0/0 de l'oxyde du benzonitrile agitée avec 1/2 vol. HCl aq. permet d'isoler $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO}^3\text{H}$ et H^3NOH , HCl :



la même sol. réduite par $\text{Zn} + \text{C}^3\text{H}^4\text{O}^2$ fournit $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CN}$. L'oxyde du benzonitrile ne fixe par addition ni NH^3 , ni l'aniline, ni la phénylhydrazine, ni Br , I ou HCl et reste sans action sur PCl^5 ; aussi

la formule $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{N}$,  déjà proposée par Werner semble-t-elle

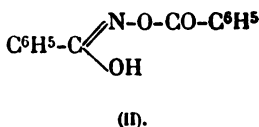
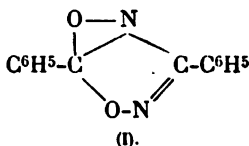
mieux correspondre à ce caractère peu marqué de non saturation. Cette formule explique mieux encore l'action des réducteurs et des dérivés organomagnésiens : CH^3MgI a fourni l'acétophénonoxime



De même $\text{C}^3\text{H}^5\text{MgI}$ et $\text{C}^6\text{H}^5\text{-MgBr}$ ont donné resp. propiophénonoxime et benzophénonoxime, mais en même temps, le magnésien réagissant comme réducteur ramène l'oxyde à l'état de nitrile qui réagit sur l'excès de magnésien pour son propre compte, en sorte que, dans chaque cas, on a pu isoler la cétone libre à côté de son oxime.

DÉCOMPOSITION SPONTANÉE DU CHLORURE BENZHYDROXAMIQUE (en coll. avec **H. BAUER**). — Le chlorure benzhydroxamique abandonné à lui-même en vase clos, à 25-30°, pendant 14 jours se transf. avec départ de HCl , en *dibenzényloxoazoxime* (I) qui crist. de l'alcool

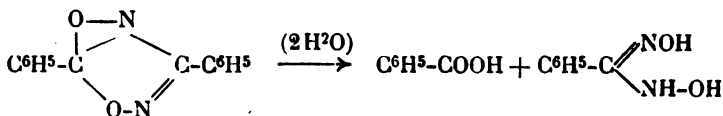
en long. aig. f. à 134° (déc.) et comme prod. acc., en ac. *dibenzhydroxamique* (II).



L'oxoazoxime (I) se transf. facilement par réd. en dibenzénylazoxime ; elle possède une basicité très marquée, contrairement à son isomère le peroxyde de glyoxime et s'unit en sol. dans l'éther anhydre à HCl pour former un *dichlorhydrate* f. à 161° (déc.) et ayant le caractère d'un sel d'oxonium ; elle se conduit de même avec $\text{FeCy}^6\text{H}^3.\text{PCl}^5$ la transforme en azoxime $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \\ \searrow \text{O}-\text{N} \end{array} \text{C}$, ce qui

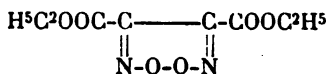
ne permet pas d'attribuer à l'oxoazoxime la form. sym. $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{N} \end{array} \text{C}$.

L'oxoazoxime se décompose par hydratation sous l'infl. des alcalis en ac. benzoïque et benzoxyamidoxime dont on retrouve $\text{C}^6\text{H}_5-\text{CN}$ comme prod. de déc. :

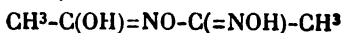


Recherches en vue de la préparation d'autres oxydes de nitriles.

— L'action de CO^3Na^2 en sol. aq. sur l'éther chloroximinoacétique le transf. en *éther glyoxime-peroxyde-dicarbonique*



huile incol. que NH^3 transf. en *diamide* f. à 224° ; l'éther résulte certainement de la polym. de l'oxyde de nitrile facilement décelable par son odeur. Le chlorure acéthydroxamique, sous l'infl. de CO^3Na^2 , fournit une huile qui contient sans doute le *peroxyde de diméthylglyoxime* et le sel d'un acide tel que



anhydride de l'ac. acéthydroxamique, car cet acide ne donne pas à froid de sel de Cu insol. par double déc., tandis qu'après chauffage il y a pptn du sel de Cu de l'ac. acéthydroxamique.

M. SOMMELET.

Comparaison des nitriles et des isonitriles dans leur manière d'être vis-à-vis des sels métalliques; contribution à la connaissance de la constitution des cyanures doubles; K. A. HOFFMANN et G. BUGGE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1772-1778; 27. 4.1907). — La facilité avec laquelle les carbylamines fournissent des composés d'addition avec certains sels métalliques, les rapprochent, jusqu'à un certain point, des cyanures métalliques; les nitriles vrais s'en écartent au contraire par la difficulté qu'ils offrent à former des comb. d'addition.

Le *chlorure platineux bis-phénylisonitrile* $\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{C})$ apparaît sous forme de ppté couleur pourpre quand on mélange une sol. aq. de chlorure platineux avec une sol. alcool. de phényl-carbylamine; le ppté est lavé à H_2O , à l'alcool, à l'éther. Poudre crist. formée de prismes violets, insol. dans les solvants usuels, devenant rouge pourpre quand on l'humecte d'éther et rouge sang sous l'action de C_6H_6 ; très stable vis-à-vis de H_2O et des lessives étendues, lentement déc. par une sol. chaude de K_2S , avec libération de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{C}$. Cl n'est pas ppté à froid par NO_3Ag ; NH_3 donne une platosammine peu sol. Le *chlorure platineux bis-benzonitrile* isomère de la comb. précéd. se forme lentement quand après action de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN}$ en solution étherée sur une sol. aq. de PtCl_2 , on sépare par filtration le premier ppté formé; prismes jaunes; NaOH et la sol. aq. de KCN le déc. avec libération de nitrile; les acides agissent lentement; NO_3Ag est sans action.

Le *chlorure platineux bis-acétonitrile* $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{-CN})_2$ s'obtient comme la comb. précéd., prismes jaunes; lentement sol. en H_2O chaude, peu altéré par NaOH ou SO_3H^2 conc.; le sulf. d'am. jaune donne une sol. rouge brun, Cl est ppté presque instantanément par NO_3Ag ; soluble en NH_3 aq. conc. dont l'évap. laisse une amine.

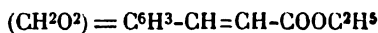
Le produit d'add. de AgCN et $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{C}$, isolé par Hofmann (*Lieb. Ann.*, t. 144, p. 118) répond, après lavages à l'éther à la comp. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NC}$, 2AgCN ; par lavage étheré prolongé ou dans le vide, il y a séparation de carbylamine.

L'éthylcarbylamine s'unit au cyanure cuivreux en donnant une comb. peu stable $\text{CuCN} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$.

Le HgCy_2 ne s'unit ni au benzonitrile, ni aux phényl- et éthyl-carbylamines.

M. SOMMELET.

Sur les dibromures de l'acide pipéronylacrylique et de son éther; Paul HÖRING (VII) (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2174-2182; 8.6. 1907). — *Pipéronylacrylate d'éthyle*



pparé au moyen du pipéronal et de l'éther acétique par la cond. de Claisen. $Eb_{12} = 190-192^\circ$, après crist. de l'alcool et de la ligroïne f. $67-68^\circ$. Son *dibromure* ppré en sol. chl. fournit un 1^{er} isomère f. à 88° , tandis que les eaux-mères permettent d'isoler, après crist. répétées dans l'éther de P, la 2^e forme f. $56-57^\circ$. L'ac. pipéronylacrylique, déjà connu, f. à 238° , tandis que son dibromure f. à 156° et non à $143-144^\circ$, comme l'indiquent Feuerstein et Heiman.

Le dibromure (f. à 88°) de l'éther, chauffé avec de l'alcool méthylique, en présence de marbre, fournit l'*éther α -méthoxy- β -bromopipéronylpropionique* qui crist. de l'alcool en aig. incol. f. $54-55^\circ$; le *dérivé éthoxylé* corresp. est une huile incol. et indist. — L'acétone aqueuse, en présence de marbre, transf. le dibromure de l'éther pipéronylacrylique en *éther α -oxy- β -bromopipéronylpropionique* $(CH^3O^2) = C^6H^2-CHOH-CHBr-COOC^2H^5$ en aig. prismatiques f. à 62° ; $C^2H^3O^2Na$ en sol. acétique agit de même sur le dibromure avec prod. d' *α -acétoxy- β -bromopipéronylpropionate d'éthyle* en aig. f. à 80° ; l'éthylate de Na a une action analogue, il engendre l' *α -éthoxy pipéronylacrylate d'éthyle* bouill. à $200-203^\circ$ sous 14 mm. et f. à 69° ; un isomère f. à $55-56^\circ$ cristallise ensuite.

Le dibromure f. à $56-57^\circ$ se prête à des transf. semblables, mais plus facilement.

Le dibromure de l'acide pipéronylacrylique, chauffé avec CH^3OH , engendre l' *α -méthoxy- β -bromopipéronylpropionate de méthyle*, crist. prism. f. $97-98^\circ$ et l'acide correspondant en fins cristaux f. 150° ; en remplaçant CH^3OH par l'acétone aqueuse, on obtient de la bromacétone, de l'ac. pipéronylacrylique et le méthylène-dioxybromostyrol. Celui-ci se forme presque quantit. quand on chauffe le dibromure d'acide avec une sol. acétique de $C^2H^3O^2Na$; ce styrol traité par une sol. chl. ou sulfocarb. de Br donne un *dibromure* huileux $(CH^3O^2) = C^6H^2-CHBr-CH^2Br$.

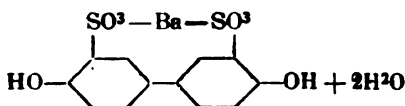
M. SOMMELET.

Sur la réduction des cétones au moyen de la solution alcoolique et chlorhydrique de chlorure stanneux. Rectification; H. APITZSCH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1803-1804; 27.4.1907). — L'auteur reconnaît l'erreur que Klages avait relevée, dans un travail publié par lui et Metzger (*Bull. Soc.* (3), t. 32, p. 1108; 1904) où ils annonçaient que Sn et une sol. alcool. de HCl réduisent la benzoïne en hydrobenzoïne. Le même réactif ne transf. le benzile qu'en benzoïne et agit de même à $150-170^\circ$ sur l'anile de la benzoïne et l'éthylbenzoïne.

SnCl_2 en sol. alcool. et chorhydr. est sans action au B.-M. sur la cuminoïne, il réduit avec déc. partielle le cuminile en cuminoïne; il reste inactif à chaud sur la benzylidène-acétophénone avec déc. partielle. L'anisoïne ne fournit pas l'isohydroanisoïne, mais se transf. ainsi que l'anisile en *désoxyanisoïne* $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$, aig. f. à $109-111^\circ$ dont l'oxime fond à $124-125^\circ$. M. SOMMELET.

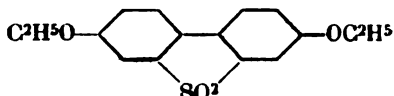
Nouveaux dérivés du diphénol (dioxy-4' : 4'-diphényle); James MOIR (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1805-1811 ; 7.1907). — Le diphénol donne un *dibenzoate* qu'on peut préparer par la méthode de Schotten-Baumann en aiguilles blanches, opaques, à peu près insolubles dans tous les solvants, sauf l'acide acétique bouillant, fondant à 241° , et difficilement hydrolysables.

Par sulfonation à 100° , le diphénol fournit l'*acide disulfonique-3 : 3'*; à 120° , il se forme aussi de l'*acide trisulfonique-3 : 5 : 3'*, et à 180° , il ne se fait que de l'*acide tétrasulfonique-3 : 5 : 3' : 5'*, dont les sels sont très solubles dans l'eau. Les *diphénol-4 : 4'-disulfonates-3 : 3' de sodium, de potassium, de baryum* sont obtenus par saturation de l'acide, préparé par sulfonation, par la soude, la potasse ou le baryte; ils cristallisent en aiguilles. Le sel de baryum aurait pour formule :



Le *diphénol-4 : 4'-trisulfonate-3 : 5 : 3' de potassium*, obtenu par double décomposition du sel de baryum, est en petites tables rectangulaires; les *diphénol-4 : 4'-tétrasulfonates-3 : 5 : 3' : 5' de sodium et de baryum* sont en aiguilles blanches.

Le diphénétyle, sulfoné en solution sulfocarbonique par l'acide chlorosulfonique, donne la *diphénétylsulfone* :



en même temps qu'il se forme des *acides mono et disulfoniques* correspondants.

Le *dibromo-5 : 5'-dinitrodiphénol* (?) $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2(\text{NO}_2)_2$, obtenu par bromuration du dinitrodiphénol de Schütz (*D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 3531), fond à 237° . Le *bromo-3'-nitro-3-diphénol*, préparé par bromuration, puis nitration du diphénol en solution sul-

furique, est en prismes jaune d'or fondant à 219° ; la *dibromo-5 : 5'-o-tolidine* se présente en aiguilles blanches fusibles à 195° ; le *dibromo-5 : 5'-o-dicrésol*, en aiguilles blanches fusibles à 185° ; enfin le *perbromure de dibromodicrésol*, obtenu par l'action d'un excès de brome sur la substance précédente, fond à 96° en se décomposant.

A. HÉBERT.

Les constantes d'affinité des acides aminosulfoniques déterminées au moyen du méthylorange ; Victor Herbert VELEY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1246-1251 ; 7.1907). — L'auteur, continuant les premières recherches sur ce sujet (*Chem. Soc.*, 1907, t. 91, p. 153), a déterminé les constantes d'affinité de certains acides aminonaphtolsulfoniques et en a tiré les résultats suivants :

1° Les constantes d'affinité des acides aminonaphtolsulfoniques, déterminées par la méthode colorimétrique au méthylorange, montrent, au point de vue de l'effet de l'introduction d'un groupe hydroxylé dans les acides naphtylaminesulfoniques, des relations analogues à celles observées par Ostwald par la méthode de la conductivité électrique pour les acides oxybenzoïques comparés avec l'acide benzoïque.

2° Il a été constaté un cas possible d'« empêchement stérique » amené par l'introduction d'un groupe hydroxylé en position 8, dans l'acide amino-8- α -naphtol-sulfonique-4.

Des essais ont été effectués pour examiner les acides naphtol-sulfoniques par la méthode ci-dessus, mais la réaction acide est fortement diminuée par les transformations secondaires subéquentes.

A. HÉBERT.

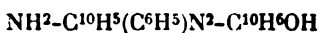
Quelques dérivés de la phényl-2-naphtylènediamine-1 : 3 (1^{re} partie) ; **Norman LEES et Jocelyn Field THORPE** (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1282-1305 ; 7.1907). — Le groupe β -aminé dans la phényl-2-naphtylènediamine-1 : 3 est plus fortement basique que le groupe aminé en position α et agit en premier lieu pendant la formation des sels, la diazotation et l'acétylation.

Les dérivés de la base, dans la formation desquels intervient le groupe β -aminé, peuvent aussi être préparés directement, à partir de la base elle-même, tandis que, puisque le groupe β -aminé peut être rapidement protégé par l'acétylation, les composés, qui sont dérivés du groupe aminé en position α , peuvent être préparés à partir du dérivé monoacétylé de la base.

La phényl-2-naphtylènediamine-1 : 3 se combine avec les sels de diazonium, en formant des composés azoïques, le groupe azo

entrant en position 4 dans l'anneau naphthalénique. Les couleurs de ces composés ne diffèrent pas sensiblement comme nuances de ceux des composés correspondants dérivés de la naphtylènediamine-1 : 3 ; il s'en suit que la présence du groupe phényle n'a que peu ou pas d'effet sur la couleur des composés de ce type. On a préparé et étudié un certain nombre de dérivés types de cette base et on a déterminé les conditions dans lesquelles elle est convertie dans le dinaphtol et dans les deux amino-naphtols correspondants.

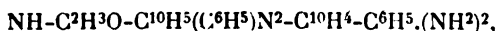
Amino-1-phényl-2-naphtalène-azo-3-β-naphtol



aiguilles microscopiques, rouge pourpre, fondant à 270°, obtenues par diazotation de la phényl-2-naphtylènediamine-1 : 3. — *Benzène-azo-4-phényl-2-naphtylènediamine-1 : 3* $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}^{10}\text{H}_4(\text{C}^6\text{H}_5)\text{N}_2 \cdot \text{C}^6\text{H}_5$, préparée par combinaison du chlorhydrate de la base avec une solution diazotée d'aniline, se présentant en aiguilles rouges fondant à 210° en se décomposant. — *Benzène-azo-4-acétylamino-1-amino-3-phényl-2-naphtalène*, prismes rouge brillant à reflets verts, décomposables à 200°. — *α-Naphtalène-azo-4-phényl-2-naphtylènediamine-1 : 3* $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}^{10}\text{H}_4(\text{C}^6\text{H}_5)\text{N}_2 \cdot \text{C}^{10}\text{H}_7(\alpha)$, obtenue en ajoutant une solution diazotée d'α-naphtylamine au chlorhydrate de la base, se présente en aiguilles rouge brun fondant à 218°. — *p-Nitrobenzène-azo-4-phényl-2-naphtylènediamine-1 : 3*



prismes à reflets vert métallique paraissant rouge pourpre en lumière transmise, fusibles à 210-211°. — *Dérivé monoacétylé de la phényl-2-naphtylènediamine-1 : 3*, petites tables brillantes, jaune clair, fondant à 220°. — *Acétylamino-3-phényl-2-naphtalène-azo-1-β-naphtol* $\text{NH} \cdot \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}^{10}\text{H}_5(\text{C}^6\text{H}_5)\text{N}_2 \cdot \text{C}^{10}\text{H}_6\text{OH}$, obtenu par diazotation du corps précédent avec addition de β-naphtol, en petites aiguilles rouges, fondant à 285°. — *Amino-3-phényl-2-naphtalène-azo-1-β-naphtol* $\text{NH}_2 \cdot \text{C}^{10}\text{H}_5(\text{C}^6\text{H}_5)\text{N}_2 \cdot \text{C}^{10}\text{H}_6\text{OH}$, provenant de l'hydrolyse du corps précédent, petites tables rouges décomposables à 253°. — *Acétylamino-3-phényl-2-naphtalène-azo-1 : 4'-phényl-2'-naphtylènediamine-1' : 3'*

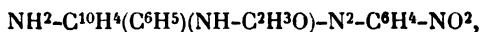


préparé en traitant le dérivé monoacétylé indiqué ci-dessus par diazotation et addition de phényl-2-naphtylènediamine-1 : 3 en solution chlorhydrique, obtenu en prismes rouges, décomposables à 220°. — *Amino-3-phényl-2-naphtalène-azo-1 : 4'-phényl-2'-naph-*

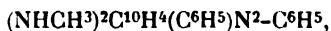
tylènediamine-1' : 3' $\text{NH}^2 \cdot \text{C}^{10}\text{H}^5(\text{C}^6\text{H}^5)\text{N}^2 \cdot \text{C}^{10}\text{H}^4 \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \cdot (\text{NH}^2)^2$, petits prismes rouge foncé à reflets vert métallique, fondant à 231° . — *Benzène-azo-4-acétylamino-3-amino-1-phényl-2-naphtalène*



obtenu, en traitant la solution chlorhydrique du dérivé mono-acétylé par une solution de chlorure de diazobenzène additionnée d'un excès d'acétate de sodium, sous forme d'aiguilles rouge brillant, à reflets métalliques, fondant à 251° . — *p-Nitrobenzène-azo-4-acétylamino-3-amino-1-phényl-2-naphtalène*



aiguilles rouges à reflets métalliques verts, fusibles à 247° . — *Phényl-2-naphtylènediméthyldiamine-1 : 3*, existant sous trois formes, dont deux sont des isomères physiques convertibles l'une dans l'autre par cristallisation ; les formes α sont en prismes jaunâtres fondant à 170° ou en aiguilles incolores fusibles à $164-165^\circ$; la forme β est en lames brillantes fondant à $158-159^\circ$. — *Phényl-2-naphtylènetétraméthyldiamine-1 : 3*, grands prismes incolores fondant à 120° . — *Nitroso-4-phényl-2-naphtalènetétraméthyldiamine-1 : 3* $\text{NO} \cdot \text{C}^{10}\text{H}^4(\text{C}^6\text{H}^5)[\text{N}(\text{CH}^3)^2]^2$, aiguilles fondant à 135° . — *Benzèneazo-4-phényl-2-naphtylènediméthyldiamine-1 : 3*



petites aiguilles rouge foncé fondant à 139° . — *p-Nitrobenzène-azo-4-phényl-2-naphtylènediméthyldiamine-1 : 3*



aiguilles vertes à reflets métalliques fusibles à 180° . — *Dioxy-1 : 3-phényl-2-naphtalène*, tables incolores fondant à 165° . — *Amino-3-oxy-1-phényl-2-naphtalène*, petites aiguilles fusibles à 185° . — *Amino-1-oxy-3-phényl-2-naphtalène*, tables incolores fondant à 208° .

A. HÉBERT.

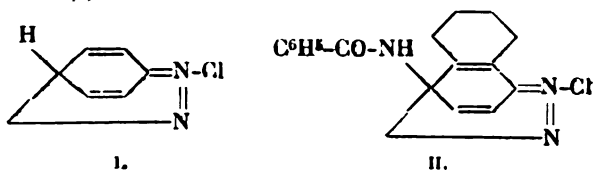
Une série de sels diazoïques colorés dérivés de la benzoyl-naphtylènediamine-1 : 4 ; Gilbert T. MORGAN et William Ord WOOTTON (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1311-1323 ; 7.1907). — Les auteurs ont continué l'examen des sels diazoïques de la benzoyl-p-phénylènediamine (*Chem. Soc.*, 1905, t. 87, p. 933, et *Bulletin* (3), t. 36, p. 60) de la benzoylnaphtylènediamine-1 : 4 ; ils ont constaté que les dérivés diazoïques de cette dernière base sont des substances extrêmement stables qui sont invariablement colorées.

Le chlorure de benzoylamino-4- α -diazonaphtalène

fondant à 140-143° en se décomposant, cristallise en aiguilles jaunes qui conservent leur couleur après des cristallisations répétées dans l'eau ou après des précipitations fractionnées dans différents milieux organiques. On a préparé les *bromure*, *iodure*, *sulfate*, *nitrate*, *nitrite*, *chlorate*, *perchlorate*, *carbonate*, *trichloracétate* et *sulfocyanate* correspondants.

Le sulfate cristallise en feuillets ou en aiguilles jaune d'or, tandis que le perchlorate, qui est complètement stable à l'état sec, se sépare en cristaux jaune pâle et constitue le composé le moins coloré de la série. Ces composés présentent les propriétés chimiques des sels de diazoïques et se copulent rapidement avec le β -naphтол alcalin pour donner des dérivés azoïques. Avec le cyanure de potassium, ils donnent le *benzoylamino-4-naphtalène- α -1-diazocyanure*, corps microcristallin rouge, stable, qui ne se combine pas avec le β -naphтол alcalin.

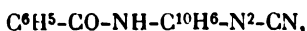
Ces sels colorés peuvent être regardés comme des dérivés diazoïques *syn* ou comme un mélange en équilibre de dérivés de diazonium et de dérivés *syn*-diazzoïques ; l'existence de sels diazotés colorés serait expliquée par la formule que Cain attribue aux sels de diazonium (I) :



L'existence de la couleur dans les séries précédentes peut être reliée au remplacement du noyau benzène par un noyau naphtalène et à la substitution de l'atome d'hydrogène de la formule I par le groupe composé $\text{C}^6\text{H}^5\text{.CO.NH}$ de la formule II.

Au cours de leur étude, les auteurs ont étudié les composés suivants : *Sulfocyanate de benzoyl-p.-aminodiazobenzène* $\text{C}^6\text{H}^5\text{.CO.NH.C}^6\text{H}^4\text{.N}_2\text{.CNS}$, longues aiguilles brunes ; le *picrate* de la même base est en aiguilles jaunes, fusibles à 132° en se décomposant. — *Benzoylbenzylidène-naphtylènediamine-1 : 4*, $\text{C}^6\text{H}^5\text{.CO.NH.C}^{10}\text{H}^6\text{.NCH.C}^6\text{H}^5$, aiguilles jaunes fondant à 198-197°. — *Bromure de benzoyl-4-amino- α -diazonaphtalène* $\text{C}^6\text{H}^5\text{.CO.NH.C}^{10}\text{H}^6\text{.N}_2\text{.Br}$, aiguilles jaunes fondant à 148-149° ; l'*iodure* est en petits prismes jaune orangé fusibles à 97-98° ; le

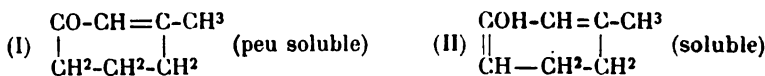
chloroplatinate, en cristaux microscopiques jaune foncé ; le *sulfate*, en tables jaune pâle ; le *nitrate*, en aiguilles jaunes fusibles avec décomposition à 140-142° ; le *nitrite*, en aiguilles jaunes, fondant mal à 145-155° ; le *chlorate*, en longues aiguilles jaunes, explosives à 130° ; le *perchlorate*, en cristaux microscopiques jaune pâle ; le *chromate*, en poudre jaune brun ; le *carbonate*, en poudre microcristalline jaune ; le *trichloracétate*, en cristaux jaune pâle ; le *thiocyanate*, en aiguilles jaune orangé fusibles à 103°. — *α-Diazocyanure de benzoyl-4-aminonaphtalène*



décomposable à 210°. — *Benzoyl-4-aminonaphtalène-azo-1-β-naphtol* $\text{C}^6\text{H}^5\text{.CO.NH-C}^{10}\text{H}^6\text{.N}^2\text{-C}^{10}\text{H}^6\text{.OH}$, aiguilles rouges à reflets verts, fusibles à 249-250°. — *Benzoyl-4-aminonaphtalène-azo-1 : 2'-benzoyl-4'-naphtylènediamine-1' : 4'*, précipité rouge décomposable à 148-150°.

A. HÉBERT.

Sur les formes isomères de la β-méthylcyclohexénone ;
Paul RABE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2482-2489 ; 8.6.1907). — La β-méthylcyclohexène-2-one-1



a déjà été préparée par Knœvenagel (*Lieb. Ann.*, t. 281, p. 97 ; 1894 ; *ibid.*, t. 297, p. 142) à partir de l'éther méthylènebisacétylacétique, par l'auteur au moyen de l'éther cyclohexanolone-dicarbonique (*Bull. Soc.* (3), t. 34, p. 1409 ; 1905), et par Hagemann (*D. ch. G.*, t. 26, p. 886 ; 1894), au moyen de l'éther méthylcyclohexénone-carbonique. Mais tandis que les produits des deux derniers auteurs sont miscibles en toutes prop. avec H^2O , celui de Kn. est partiell. sol. Il semble donc qu'il existe deux formes, l'une α, miscible ; l'autre β, peu soluble. D'après Kn., la form. (I) correspondrait au prod. β, le produit α représentant la forme énolique (II) suivant les déterminations de densité et d'ind. de réfr. prises par son collab. Jackson (*Inaug. Diss. Heidelberg* ; 1896). L'auteur a repris ces recherches avec Ehrenstein et a trouvé que les deux produits avaient le même P.-M., qu'ils se transf. par oxyd. manganique en ac. γ-acétylbutyrique, mais, contrairement aux faits avancés par Jackson, il a trouvé que les p. d'éb., les dens., les ind. de réfr. étaient à peu près les mêmes pour les deux isom. ; la val. trouvée pour la réfr. mol. correspond à un alcool deux fois non

saturé. Au point de vue chimique, FeCl_3 permet de les distinguer : la forme α donne une color. rouge vineux faible, la forme β une color. violette ; par contre, les deux isomères fournissent même oxime, même semicarb., même sel de Na avec Na, même dérivé avec SO^3HNa . La décomp. des deux derniers dérivés conduit à l'isomère α , ce qui réalise un moyen chimique de transf. β en α (pour l'isomérisation inverse, voir *Bull. Soc.*, (3), t. 34, p. 1409).

L'auteur estime que le nombre de faits connus n'est pas suffisant pour permettre de donner une explication à cette isomérisie.

α -Méthylcyclohexénone. — On chauffe 1/2 heure l'éther méthylcyclohexanolone-dicarbonique avec SO^3H^2 à 10 0/0 (voir *Bull. Soc., loc. cit.*, 1904) ; $\text{Eb}_{760} = 200-202^\circ$; $D_4^{20} = 0.9693$; $n_D^{20} = 1.4938$. Le prod. d'Hageinann possède les mêmes prop. phys. ; miscible à H_2O ; la solution limpide se trouble par addition d'eau et la limpidité ne réapparaît plus par une nouvelle dilution. *Forme β* ; obtenue en faisant bouillir avec SO^3H^2 à 10 0/0, les eaux-mères qui résultent de la transf. de l'éther méthylène-bis-acétylacétique en éther méthylcyclohexanolonedicarbonique solide (*Lieb. Ann.*, t. 332, p. 12 ; 1904) ; $\text{Eb}_{714} = 200-202^\circ$; $D_4^{20} = 0.9669, 0.9684, 0.9695$; $n_D^{20} = 1.4905, 1.4902, 1.4888$; peu sol. en H_2O , sol. = 1/64 ; la sol. aq. par dilution présente le même phén. que la forme α . *Semicarbazone* f. 199° . *Sel de Na*, prép. par action de Na sur une sol. étherée de l'une ou l'autre cétone.

M. SOMMELET.

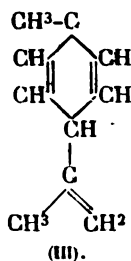
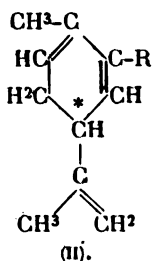
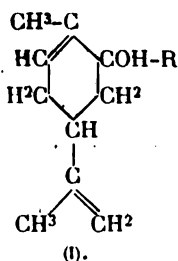
Formation et décomposition des oximes en présence des acides minéraux ; Arthur LAPWORTH (*Chem. Soc.*, t. 94, p. 1133-1138 ; 7.1907). — La transformation des composés oximinés stables en cétones ou en aldéhydes correspondantes peut être, d'une façon générale, effectuée par l'emploi de l'acide chlorhydrique en présence de formaldéhyde. Ainsi l'isonitrosocamphre se transforme avec un excellent rendement en camphoquinone et même la camphoroxime peut être convertie partiellement en camphre par cette méthode qui paraît être jusqu'ici la plus générale. Dans ce procédé, la formaldéhyde passe à l'état d'acide formique, tandis que l'azote de l'oxime apparaît sous forme de chlorure d'ammonium.

L'action hydrolytique des acides minéraux sur les oximes semble être réversible. En chauffant ensemble de l'hydroxylamine, de la formaldéhyde et de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme de l'acide formique, du chlorure d'ammonium et du chlorure de méthylammonium ; en remplaçant la formaldéhyde par la benzaldéhyde, il se fait de la benzaldoxime et du benzonitrile ; la cam-

phéquinone donne de la camphorimide et le camphre, du campho lénonitrile.

A. HÉBERT.

Sur les menthatriènes; contribution à la détermination de la constitution par voie optique; August KLAGES (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2360-2373; 8.6.1907). — L'auteur, en collab. avec Sommer (*D. ch. G.*, t. 39, p. 2306; 1907; *Bull. Soc. chim.* (3), 1907), a obtenu, par action des magnésiens sur la carvone (voir aussi Rupe et Liechtenhan, *Bull. Soc.* (4), t. 2, p. 289; 1907), les carvéols (I)



qui, avant ou après leur isolement, donnent par désydratation des menthatriènes : ceux-ci, par déplacement de double liaison, se transf. facilement en hydrocarbures benz.; ils s'en distinguent par leur activité optique, leur odeur et par leur manière d'être vis-à-vis de Br, MnO^4K ou SO^4H^2 , mais s'en rapprochent par les valeurs des points d'éb., des densités, des indices de réfraction et de dispersion. De quelle façon se fait la déshydratation des carvéols (I)? Rupe a examiné le cas où l'élimination d'eau se ferait aux dépens de la chaîne latérale; la formation d'un noyau tri- ou tétraméthylénique détruirait l'asymétrie du C^* ; la form. (II) apparaît dès lors comme la plus vraisemblable. Elle présente un syst. de doubles liaisons conjuguées qui devrait avoir pour conséquence une exaltation du pouv. réfr. mol.; or, celle-ci n'est pas sup. à celle qu'on observe pour les cymènes isomères où les doubles liaisons se neutralisent; de même pour la dispersion mol. Il faut conclure de là que les menthatriènes renferment trois doubles liaisons isolées; il faut admettre au moment de la deshydratation, un transport de liaison. Un seul est possible, celui de la liaison Δ^6 , tout autre pouvant soit détruire l'asymétrie du C^* , soit faire apparaître un syst. de doubles liaisons conjuguées susceptible de produire une exaltation du pouvoir réfringent. La formule (III) semble donc seule acceptable et ce choix est déterminé par voie purement optique.

Le phénylmenthatriène n'a pas pu être obtenu pur, à cause de

sa facile transf. en carbure benz. Il présente une exaltation plus forte que celle observée pour le rattachement d'un noyau benzénique à une chaîne éthylénique cyclique, mais plus petite que celle produite quand ce noyau benzénique se trouve rattaché à un syst. cyclique de doubles liaisons conjuguées. Les doubles liaisons qui ne voisinent pas avec le phényle provoquent une réfraction et une dispersion normale. La non-pureté du phénylmenthatriène n'a pas permis de déterminer s'il appartenait à la série $\Delta^{2.6}$ ou à la série $\Delta^{2.5}$. Il est réductible par Na et C^2H^6O , propriété des carbures cycliques non saturés dont la double liaison est voisine d'un phényle et porte encore un atome d'H; le prod. de réduction présente les propr. optiques des dérivés benzéniques. Le méthyl-2-isopropyl-4-diphényle provenant de l'isomérisation du phénylmenthatriène se rapproche, au point de vue optique, du diphényle; tandis que le méthyl-2-isopropyl-4-diphénylméthane, qui en diffère par un CH^2 entre les C^6H^5 , présente la dispersion et la réfraction des carb. benzéniques.

Partie expérimentale. — *Méthyl-2-menthatriène* $D_4^{15} = 0.8776$; $[\alpha]_D^{21} = +69^\circ 12$; $n_D^{15} = 1.50217$. *Méthyl-2-cymène* $D_4^{15.5} = 0.8740$; $\alpha_D = 0$; $n_D^{15.5} = 1.50001$. *Éthyl-2-p.-cymène*: celui qui dérive de la carvone est identique à celui que fournit l'action de l'iodo-2-p.-cymène et de C^3H^5Br sur Na. $D_4^{15.6} = 0.8708$; $n_D^{15.6} = 1.49878$. *Éthyl-2-menthatriène* $D_4^{15} = 0.888$, $[\alpha_D]^{18} = +86^\circ 19$; $n_D^{15} = 1.50847$. *Propyl-2- $\Delta^{6.8(9)}$ -menthadiénol-2*, par C^3H^7MgBr et la carvone; huile visqueuse, $Eb_{15} = 125^\circ$; $\alpha_D^{21} = +45^\circ 12$ et $+49^\circ 16$, $n_D^{21} = 1.4885$; $d_4^{21} = 0.9178$. *Propyl-2- $\Delta^{3.5.8(9)}$ menthatriène*; on fait agir $C^3H^4O^2$ et $(CH^3-CO)^2 = O$ sur le produit brut de l'action de C^3H^7MgBr sur la carvone; huile $Eb_{13} = 107-108^\circ$, $n_D^{15} = 1.50273$. *Propyl-2-cymène*, en maintenant le précédent en contact avec HCl acétique $Eb_{13} = 106-107^\circ 5$; $Eb_{768} = 226^\circ$; $D_4^{15} = 0.8685$; $n_D^{15} = 1.49585$; *dérivé sulfoné*, aig. f. à $69-71^\circ$; *sulfochlorure*, tables f. 61° ; *sulfanilide*, tablettes f. 138° . Br en présence de $AlBr^3$ transf. le propylcymène, déjà à froid, en pentabromotoluène.

Phényl-2-menthatriène transf. facil. en *phényl-2-cymène*, $Eb_{14} = 143^\circ$, $D_4^{15} = 0.9776$, $n_D^{15} = 1.56797$; *dérivé sulfoné (hydrate)* f. $109-115^\circ$, *sulfochlorure* f. 173° ; *sulfanilide* f. 209° . *o.-Méthylotobromodiphényle* par Br et $AlBr^3$ sur le phénylcymène, aig. f. $345-350^\circ$. *Benzylcymène* [par isomérisation du *benzylidène-2-menthadiène* ($\alpha_D^{21} = +177^\circ 35$)]. $Eb_{17} = 176-177^\circ$, $Eb_{713} = 296-297^\circ$, $D_4^{15} = 0.9690$, $n_D^{15} = 1.5565$; *sulfoné* f. $71-72^\circ$; *sulfochlorure* f. 134° ; *sulfanilide* f. $88-103^\circ$. *o.-Méthylmonobromodiphénylméthane*, par Br et $AlBr^3$, f. 281° .

M. SOMMELET.

Calmatambine, un nouveau glucoside ; Frank Lee PYMAN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1228-1233; 7.1907). — L'auteur décrit la préparation d'un nouveau glucoside, la calmatambine, extrait de l'écorce d'un arbre indigène de l'Ouest africain, connu par les naturels sous le nom de Calmatambo et probablement identique avec le *Canthium glabrifolium*. Ce glucoside possède la formule $C^{19}H^{28}O^{13}$, 2 H^2O et cristallise en aiguilles fusibles à 100° ; à l'état anhydre, il fond à $144-145^\circ$. Il contient un groupe méthoxylé, présente un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -130^\circ,4$ et est renfermé dans l'écorce dans la proportion de 11 pour 1000; il est rapidement hydrolysé par les acides dilués et par l'émulsine.

Il donne un *dérivé octoacétylé* $C^{19}H^{20}O^{13}$ (C^2H^3O)⁸ en aiguilles fusibles à $179-180^\circ$ et de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -107^\circ,1$.

L'action de l'émulsine dédouble la calmatambine en dextrose et *calmatambétine* $C^{13}H^{18}O^8$, $1/2 H^2O$ qui a été isolée sous forme d'aiguilles fondant à $148-149^\circ$, optiquement inactive et contenant un groupe méthoxylé. Cette dernière substance est rapidement décomposée par l'action des acides dilués et fournit une petite quantité d'une matière cristalline écarlate $C^{11}H^{12}O^3$ fondant à 91° , entraînable par la vapeur d'eau, présentant une odeur aromatique et qui semble être une quinone.

La calmatambine serait donc un β -glucoside possédant la constitution suivante : $CH^3O.C^{12}H^{10}O^2(OH)^4.O.C^6H^{11}O^5$.

Le nouveau glucoside ne possède aucune action physiologique appréciable.

A. HÉBERT.

Les phénomènes de fusion et de séparation dans le système iodure de méthyle-pyridine ; A. H. W. ATEN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 124-128; 22.12.1905). — L'iodure de méthyle et la pyridine présentent cette particularité d'être deux liquides miscibles en toute proportion, mais de donner par leur union une combinaison $C^5H^5N.CH^3I$, qui, à l'état fondu, n'est miscible ni avec l'un ni avec l'autre de ses constituants. Cette combinaison se présente sous deux formes cristallines distinctes, l'une α stable, fondant à 116° , l'autre β métastable, fondant vers $8^\circ,5$. L'auteur détermine les courbes de solubilité de ces deux formes dans la pyridine, ainsi que la courbe de séparation des mélanges de pyridine avec la forme α fondue; cette dernière courbe possède un point critique inférieur. Il détermine également la courbe de solubilité de la forme α dans l'iodure de méthyle, et quelques points de leur courbe de séparation, qui, au contraire de la précédente, paraît

donner lieu à un point critique supérieur. Un graphique résume les résultats obtenus.

M. VÈZES.

La condensation des aldéhydes avec les mélanges d' α -naphтол et d' α -naphtylamine. Synthèse des aryl-7- $\begin{matrix} \alpha\text{-N-}\alpha \\ | \\ \beta\text{-CH-}\beta \end{matrix}$ -dinaphtacridines;

Alfred SENIER et Percy Corlett AUSTIN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1233-1240; 7.1907. — Continuant leur étude sur les dinaphtacridines, les auteurs ont trouvé que certaines différences d'ordre général, qu'ils ont attribuées à l'« influence stérique », dépendent de la position des anneaux angulaires (voir Hinsberg, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 32, p. 811; 1904) entre les bases du type $\begin{matrix} \alpha\text{-N-}\alpha \\ | \\ \beta\text{-CH-}\beta \end{matrix}$ (I) et celles du type $\begin{matrix} \beta\text{-N-}\beta \\ | \\ \alpha\text{-CH-}\alpha \end{matrix}$ (II) et sont bien indiquées par

une recherche sur la méthode de synthèse par l'aldéhyde, le naphтол et la naphtylamine, due à Ullmann et Felvadjian (*D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 1027; *Bulletin* (3), t. 30, p. 1330). Le trioxyméthylène ne donne pas la dinaphtacridine I, tandis qu'il fournit rapidement l'isomère II. La benzaldéhyde donne le dérivé phénylé-7 des deux types et la m.-nitrobenzaldéhyde fournit la m.-nitrophényl-7-dinaphtacridine du type I; tandis que Haase (*D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 591; *Bulletin* (3), t. 30, p. 849) a trouvé qu'avec le β -naphтол et la β -naphtylamine, on obtient un dérivé dioxhydrylé de la dinaphtacridine correspondante qui ne peut être oxydé à l'état de base.

Avec l'anisaldéhyde et les trois tolualdéhydes, on n'obtient que les dérivés du type I.

Dans la préparation des dinaphtacridines de ce type, les dérivés hydroxylés ne prennent jamais naissance.

L'o.-tolyl-7-dinaphtacridine du type I est obtenue en cristaux jaunâtres fondant à 212°. — La m.-tolyl-7-dinaphtacridine du type I forme une poudre cristalline jaune fondant à 251°. — La p.-tolyl-7-dinaphtacridine du type I est en cristaux rhomboédriques, jaune verdâtre pâle, fondant à 221°. — La méthoxyphényl-7-dinaphtacridine du même type cristallise du benzène en petits rhomboèdres jaunâtres, fusibles à 257°. — La m.-nitrophényl-7-dinaphtacridine du même type se dépose du benzène en petits cristaux jaunâtres, qui ne fondent pas au-dessous de 300°.

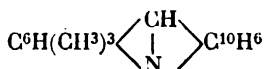
Les solutions de ces corps ne présentaient aucun signe de fluorescence. Toutes ces substances formaient des *chloroplatinates*, des *chloraures* et des *picrates* qui ont été étudiés. A. HÉBERT.

La synthèse des phénonaphtacridines. — Triméthylphénonaphtacridines; Alfred SENIER et Percy Corlett AUSTIN. (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1240-1246; 7.1907). — Les auteurs ont employé la méthode au biiodure de méthylène et aux arylamines (Senier et Goodwin, *Chem. Soc.*, 1902, t. 81, p. 280; *Bulletin* (3), t. 28, p. 559) pour effectuer la synthèse des phénonaphtacridines en employant des mélanges équimoléculaires de ψ -cumidine et de naphthols et ils ont obtenu de bons rendements en les deux triméthylphénonaphtacridines. Quand on employait les naphtylamines à la place des naphthols, le produit de la réaction contenait généralement la dinaphtacridine correspondante.

La condensation du trioxyméthylène avec la ψ -cumidine et les naphthols conduit à la synthèse des deux mêmes composés, mais les rendements en sont plus faibles et la purification moins facile.

La triméthyl-8 : 9 : 11-phéno-

$$\begin{array}{c} \text{N-}\alpha \\ | \\ \text{CH-}\beta \end{array}$$
-naphtacridine



est obtenue par condensation du biiodure de méthylène avec la ψ -cumidine et l' α -naphthol; elle cristallise de l'alcool en aiguilles jaune verdâtre, fusibles à 160° et donnant des solutions fluorescentes. Ce corps fournit un *chloroplatinate*, un *chloraurate*, un *chloromercurate*, un *picrate* et un *hexabromure de bistriméthylphénonaphtacridine*.

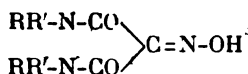
La triméthyl-8 : 9 : 11-phéno-

$$\begin{array}{c} \text{N-}\beta \\ | \\ \text{CH-}\alpha \end{array}$$
-naphtacridine, isomère du

corps précédent, est obtenue d'une matière similaire en remplaçant l' α -naphthol par le β -naphthol. Elle cristallise de l'alcool en aiguilles jaune paille, fusibles à 136° et donnant des solutions très faiblement fluorescentes. L'*iodhydrate*, cristallisant de l'aniline en aiguilles rouge orangé semble être un produit intermédiaire dans la préparation de cette base. Cette même substance fournit aussi un *chloroplatinate*, un *chloraurate* et un *picrate*. A. HÉBERT.

Etudes dans la série de l'acide barbiturique (1^{re} partie). — Acide diphenyl-1 : 3-barbiturique et ses dérivés colorés; Martha Annie WHITELEY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1330-1351; 7.1907). L'auteur a montré précédemment (*Chem. Soc.*, 1900, t. 77, p. 1040; 1903, t. 83, p. 24; *Proc.*, 1904, t. 20, p. 92; *Bulletin* (3),

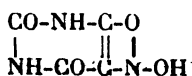
t. 24, p. 881) que tandis que l'isonitrosomalonanide et ses dérivés di ou tétrasubstitués



donnent des sels alcalins jaunes et des sels ferreux bleus ou violets, caractéristiques de la chaîne ouverte des α -oximino-cétones, certains des dérivés arylés sont eux-mêmes jaunes ou existent à l'état d'isomères dynamiques jaunes et incolores. On expliquait cette isomérisie en admettant que l'acide et les sels colorés sont les vraies oximes et que l'acide incolore est une iso-oxime.

L'analogie dans les propriétés et la constitution de l'acide violurique et de l'isonitrosomalonanide conduit à la préparation de l'acide diphenyl-1 : 3-violurique dans le but de s'assurer si un acide violurique arylé peut présenter une isomérisie dynamique semblable à celle dont on vient de parler. Le nouvel acide est un composé cristallin incolore quand il est préparé par l'action du nitrite d'éthyle ou du chlorure de nitrosyle sur l'acide diphenyl-1 : 3-barbiturique ou par décomposition au moyen des acides du sel de sodium rouge obtenu par l'action du nitrite de sodium sur l'acide barbiturique ; et l'on ne peut démontrer d'une façon satisfaisante son existence sous une forme isomérique colorée. Cependant, en faisant réagir dans l'alcool absolu, avec ou sans addition d'acétate de sodium, un mélange d'acide dibromo-5 : 5'-diphenyl-1 : 3-barbiturique et de chlorhydrate d'hydroxylamine, on obtient un sirop rouge, qui dissous dans la soude donne une solution rouge fournissant avec les sels ferreux la coloration bleu foncé caractéristique des acides violuriques.

On attribue actuellement aux sels colorés de l'acide violurique la constitution d'oximes du type $\begin{array}{c} \text{NH-CO} \\ \text{NH-CO} \end{array} \rangle \text{C}=\text{N.ONa}$ (Hartley, *Chem. Soc.*, 1905, t. 87, p. 1816 ; *Bulletin* (3), t. 36, p. 788 ; Baly, *Chem. Soc.*, 1906, t. 89, p. 981), tandis que l'acide incolore est regardé comme une isooxime $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH-CO} \\ \text{NH-CO} \end{array} \rangle \text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ (Lowry, *Brit. assoc. Rep.* 1906, p. 222), ou comme un composé nitrosé $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH-CO} \\ \text{NH-CO} \end{array} \rangle \text{CH.NO}$ (Hartley, *loc. cit.*), et appartenant à un nouveau type de formule (Baly, *loc. cit.*) :



On acceptera provisoirement la structure iso-oximique pour l'acide violurique et ses dérivés dialcoylés ou diarylés-1 : 3.

En dehors de l'acide violurique, l'auteur étudie dans son mémoire les dérivés provenant : 1° de la condensation de l'acide diphenyl-1 : 3-barbiturique avec les aldéhydes et les dichlorocétone ; 2° de la condensation du même acide ou de ses dérivés alcoylés-5 avec les chlorures de diazonium aromatiques ; 3° enfin de la condensation de l'acide dibromo-5 : 5'-diphenyl-1 : 3-barbiturique avec la phénylhydrazine ou ses dérivés β -substitués.

1° Pour les premiers dérivés, on trouve pour leur coloration :

Acide benzylidènebarbiturique.....	incoloré
— o.-nitrobenzylidènebarbiturique.....	—
— cinnamylidènebarbiturique.....	jaune
— furfurylidènebarbiturique.....	—
— p.-oxybenzylidènebarbiturique.....	—
— p.-diméthylaminobenzylidènebarbiturique.....	—
— diphenyl-1.3-benzylidènebarbiturique.....	α -jaune
— — — — —	β -incoloré
— diphenyl-1.3-diphénylméthylènebarbiturique....	jaune
— diphenyl-1.3-cinnamylidènebarbiturique.....	jaune orangé

Chacun de ces composés contient le complexe $\begin{matrix} -\text{CO} \\ -\text{CO} \end{matrix} > \text{C} = \text{RR}'$ renfermant trois chromophores (deux CO et un chaînon éthylénique) ; quand R est constitué par de l'hydrogène et R' par un phényle ou un de ses dérivés orthosubstitués, le produit est incolore ; quand R' est un dérivé parasubstitué du phényle ou un radical plus incomplet, le produit résultant est jaune. Quand R et R' sont des groupes phényle, le composé est également jaune.

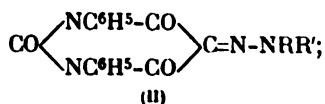
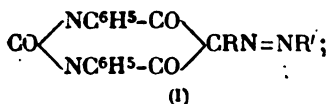
2° et 3° a) La condensation de l'acide diphenyl-1 : 3-barbiturique avec le chlorure de diazobenzène et la réaction entre l'acide dibromo-5 : 5'-diphenyl-1 : 3-barbiturique et la phénylhydrazine donnent toutes deux un composé jaune, non décomposable par ébullition avec l'alcool et l'acide chlorhydrique et insoluble dans le carbonate de sodium.

b) La condensation de l'acide benzyl-5 ou diphénylméthyl-5-diphenyl-1 : 3-barbiturique avec le chlorure de benzène ou de p.-nitrodiazobenzène fournit des composés jaunes, mais rapidement décomposés par l'alcool chlorhydrique bouillant.

c) La réaction entre l'acide dibromo-5 : 5'-diphenyl-1 : 3-barbiturique et l'*as*-diphenyl-, la phénylméthyl- ou la phénylbenzylhydrazine donne lieu à la formation d'une série de composés jaunes ou

rouges, existant à l'état de deux isomères dynamiques, et non décomposables par ébullition avec l'alcool chlorhydrique.

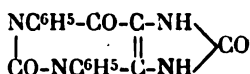
Les composés formés par la réaction *b* sont des dérivés azoïques du type I



les composés décrits en *c* seraient des hydrazones du type II; la constitution des composés *a* reste indécise, ceux-ci pouvant être, d'après leur mode de préparation, des dérivés azoïques ou des hydrazones, cette dernière hypothèse étant la plus probable.

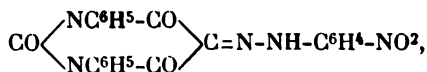
L'auteur, au cours de ses recherches, a préparé et décrit entre autres les corps suivants :

Acide diphényl-1 : 3-barbiturique, aiguilles prismatiques incolores, fondant à 238°. — *Acide isonitroso-5-diphényl-1 : 3-barbiturique* (*acide diphényl-1 : 3-violurique*), aiguilles incolores, devenant rouges à 200° et fondant à 227° en se décomposant. — *Acide amino-5-diphényl-1 : 3-barbiturique* (*diphényl-1 : 3-uramile*), aiguilles incolores fusibles à 97°. — *Acide diphényl-1 : 3-ψ-urique* $\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \text{NC}^6\text{H}^5\text{-CO} \\ \diagdown \text{NC}^6\text{H}^5\text{-CO} \end{array} \text{CH.NH.CO.NH}^2$, aiguilles incolores fondant à 217° en se décomposant. — *Acide pseudo-diphényl-1 : 3-urique*



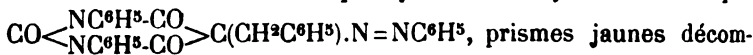
longues aiguilles fondant au-dessus de 306°. — *Acide diphényl-1 : 3-benzylidène-5-barbiturique* $\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \text{NC}^6\text{H}^5\text{-CO} \\ \diagdown \text{NC}^6\text{H}^5\text{-CO} \end{array} \text{C} = \text{CHC}^6\text{H}^5$, mélange d'aiguilles jaunes et incolores, fusibles à 214°. — *Acide diphényl-1 : 3-benzyl-5-barbiturique*, cristaux prismatiques brillants, fondant à 140-145°. — *Acide diphényl-1 : 3-cinnamylidène-5-barbiturique*, aiguilles jaune orange fusibles à 268° en se décomposant. — *Acide diphényl-1 : 3-diphénylméthylène-5-barbiturique* $\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \text{NC}^6\text{H}^5\text{-CO} \\ \diagdown \text{NC}^6\text{H}^5\text{-CO} \end{array} \text{C} = \text{CHC}^6\text{H}^5$, cristaux prismatiques jaune foncé fusibles à 264°. — *Acide diphényl-1 : 3-diphénylméthyl-5-barbiturique*, prismes incolores brillants fondant à 205-206°. — *Diphényl-1 : 3-alloxanophénylhydrazone* $\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \text{NC}^6\text{H}^5\text{-CO} \\ \diagdown \text{NC}^6\text{H}^5\text{-CO} \end{array} \text{C} = \text{N.NHC}^6\text{H}^5$,

aiguilles jaunes fondant à 265° en se décomposant. — *Diphényl-1 : 3-alloxane-p.-nitrophénylhydrazone*



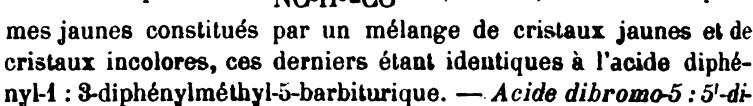
prismes jaunes à reflets pourpre fusibles à 274° en se décomposant.

— *Acide benzène-azo-5-diphényl-1 : 3-benzyl-5-barbiturique*



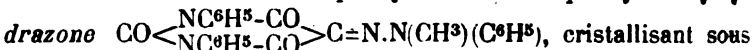
prismes jaunes décomposables à 170-171°. — *Acide p.-nitrobenzène-azo-5-diphényl-1 : 3-benzyl-5-barbiturique*, prismes ou aiguilles jaunes décomposables à 181-182°.

— *Acide benzène-azo-5-diphényl-1 : 3-diphénylméthyl-5-barbiturique*

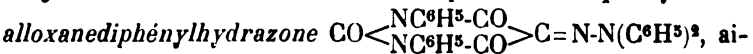


prismes jaunes constitués par un mélange de cristaux jaunes et de cristaux incolores, ces derniers étant identiques à l'acide diphényl-1 : 3-diphénylméthyl-5-barbiturique.

— *Acide dibromo-5 : 5'-diphényl-1 : 3-barbiturique*

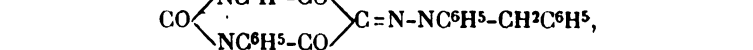


prismes incolores, brillants fondant à 160°. — *Diphényl-1 : 3-alloxanephénylméthylhydrazone*

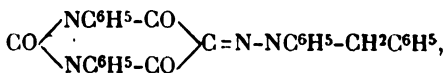


cristallisant sous forme stable en prismes rouge orangé et sous forme labile en aiguilles jaunes fusibles à 175° en se décomposant.

— *Diphényl-1 : 3-alloxanediphénylhydrazone*



aiguilles jaunes fondant à 254-255°, en se décomposant. — *Diphényl-1 : 3-alloxanephénylbenzylhydrazone*



en prismes rouges représentant la forme labile ou en aiguilles jaunes représentant la forme stable.

A. HÉBERT.

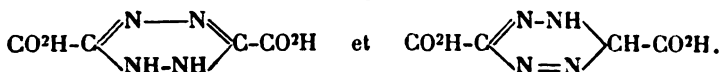
Sur la tétrazine-1.2.4.5 ; Th. CURTIUS, A. DARAPSKY et E. MULLER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 84-88 ; 26.1.1907).

— La tétrazine $\text{CH} \begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{CH}$ se prépare en chauffant à 160°, au bain d'huile,

de l'ac. tétrazine-dicarbonique mélangé de sable ; elle se sublime, dans ces conditions, sous la forme de prismes rouges f. à 99°, sol. dans tous les solvants usuels. La tétrazine se combine à NO^3Ag ; SO^4H^2 la décompose rapidement avec formation d'hydrazine ; H^2S

réduit ses solutions en les décolorant, mais la coloration rouge reparait sous l'influence de NO^2H ou de HgO .

Les auteurs assignent les formules suivantes aux ac. bisdiazacétique et pseudodiazacétique :



P. FREUNDLER.

La transformation des combinaisons organomagnésiennes « individuelles » en complexes aminés et son étude thermo-chimique ; W. TSCHELINZEFF (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1487-1497 ; 27.4.1907). — Les comb. organo-magnésiennes « individuelles » sont capables de s'unir avec les amines tertiaires pour former des complexes qui sont tout à fait comparables aux monoéthérates, mais elles ne peuvent donner aucun produit comparable aux diéthérates. Toutes les exp. ont été faites au moyen de l'iodure de propylmagnésium, en solution benzénique ; on employait soit des amines tertiaires NR^3 , soit des bases comme la pyridine ou la quinoléine ; toutefois ces deux dernières doivent être rangées à part, d'après l'étude thermo-chimique des réactions auxquelles elles ont donné lieu.

Les complexes aminés obtenus sont des corps blancs qui pour les amines grasses à faible poids mol. sont sol. dans C^6H^6 , et pour les amines à poids mol. élevé ou aromatiques sont ou peu sol. ou tout à fait insolubles. Leur comp. exprimée par la formule RMgI.NR^3 les rattache à l'un ou à l'autre des schémas :



dont le 2° est le plus acceptable, par analogie avec la formule attribuée par l'auteur aux monoéthérates.

Au point de vue thermo-chimique, les nombres trouvés pour la chaleur d'addition de diff. amines tertiaires à $\text{C}^3\text{H}^7\text{MgI}$, montrent un parallélisme marqué avec les nombres trouvés pour l'addition d'un éther-oxyde.

Complexes oxonium.		Complexes ammonium.	
$\text{C}^2\text{H}^5\text{-O-C}^2\text{H}^5$	6,63 cal.	$(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{N}$	11,70 cal.
$\text{C}^3\text{H}^7\text{-O-C}^2\text{H}^5$	6,15	$(\text{C}^3\text{H}^7)^3\text{N}$	10,32
$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{-O-C}^2\text{H}^5$	5,91	$(\text{C}^5\text{H}^{11})^3\text{N}$	9,00
$\text{C}^6\text{H}^5\text{-O-CH}^3$ (env.)	0	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-N(CH}^3)^2$	3,81
$\text{C}^6\text{H}^5\text{-O-C}^2\text{H}^5$ (env.)	0	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-N(C}^2\text{H}^5)^2$	0,78

M. SOMMELET.

CHIMIE ANALYTIQUE

La détermination quantitative de l'arsenic par la méthode de Gutzeit; C. R. SANGER et O. F. BLACK (*Chem. Ind.*, t. 26, p. 1115-1123; 11.1907). — Cette méthode repose sur la réduction de la substance arsénicale par le zinc et un acide et sur la coloration d'un papier sensibilisé à HgCl_2 ou à NO_3Ag par AsH_3 formé. Les teintes formées sur le papier se différencient assez difficilement parce que l'action du réactif se porte, partie à la surface, partie à l'intérieur du papier; on peut résoudre cette difficulté en faisant agir le gaz arsénié, non pas contre une surface, mais le long de cette surface. Les auteurs proposent, à cet effet, de faire circuler le gaz sur une longue bande de papier imprégné de HgCl_2 disposée le long d'un tube et de comparer la longueur de la partie colorée ainsi obtenue, avec celle d'une série de bandes préparées avec des quantités connues d'arsenic. Les résultats obtenus sont exacts et comparables.

A. HÉBERT.

La détermination de l'arsenic dans l'urine; C. R. SANGER et O. F. BLACK (*Chem. Ind.*, t. 26, p. 1123-1127; 11.1907). — Le procédé précédent a été appliqué à la détermination de l'arsenic dans l'urine de personnes supposées victimes d'empoisonnement arsénical chronique; la méthode a permis de reconnaître jusqu'à $0^{\text{m}67},00008$ d'acide arsénieux dans l'urine.

A. HÉBERT.

Sur la détermination quantitative du fucose et des méthylpentosanes; Willy MAYER et B. TOLLENS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2441-2442; 8.6.1907). — Le fucose subissant, comme le rhamnose, la transf. en méthylfurfurol par dist. avec HCl de $D=1.06$, on peut amener ce dernier à l'état de méthylfurfurolphloroglucide et du poids de ce composé déduire le poids du fucose. La méthode d'Ellett et Tollens pour le dosage des pentosanes en présence des méthylpentosanes trouve donc ici son application.

M. SOMMELET.

CHIMIE GÉNÉRALE

Index chimique du Patent-Office; E. A. HILL (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 936-941; 6.1907). — Travail de bibliographie destiné à faciliter les recherches sur un sujet déterminé aux inventeurs, manufacturiers, chimistes, etc.

O. BOUDOUARD.

Classification des poudres fines; A. S. CUSHMAN et P. HUBBARD (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 589-597; 4.1907). — Les auteurs, dans leur appareil, ont substitué l'air à l'eau, et ils emploient le vide; leur méthode est susceptible d'être appliquée dans l'industrie des ciments, de la porcelaine, des engrais.

O. BOUDOUARD.

Révision du poids atomique du potassium. — Analyse du chlorure de potassium; T. W. RICHARDS et A. STAEHLER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 623-639; 5.1907). — **Analyse du bromure de potassium; T. W. RICHARDS et E. MUELLER** (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 639-656; 5.1907). — Critique de la méthode de Stas et description des méthodes employées qui conduisent aux résultats suivants :

$K = 39,1134$ du rapport de $AgCl$ à KCl .

$K = 39,1145$ — Ag —

$K = 39,1135$ — $AgBr$ à KBr .

$K = 39,1143$ — Ag —

$K = 39,1139$ poids atomique moyen pour $Ag = 107,930$.

Rejetant les conclusions de Stas, l'auteur donne comme poids atomique du potassium 39,114; cette nouvelle valeur affectera beaucoup d'autres poids atomiques.

O. BOUDOUARD.

Synthèse quantitative du nitrate d'argent et poids atomiques de l'argent et de l'azote; T. W. RICHARDS et G. S. FORBES (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 808-826; 6.1907). — Les auteurs décrivent la préparation du nitrate d'argent à partir de l'argent pur, et, à ce sujet, ils ont employé un nouvel appareil pour évaporation dont on trouvera la description au mémoire original; les vases en quartz leur ont également rendu service. Le nitrate d'argent a été

fondu jusqu'à poids constant et soigneusement essayé au point de vue de l'air dissous, de l'eau et de l'ammoniaque retenues, des acides nitreux et nitrique (moins de 0,002 0/0 des impuretés des 2^e et 3^e catégories).

100 p. d'argent donnent 157,479 de nitrate d'argent. Pour $O=16$, si $Ag=107,93$, on a $N=14,037$; si $Ag=107,88$, on a $N=14,008$.

O. BOUDOUARD.

Poids moléculaire du sulfate d'argent et poids atomique du soufre ; T. W. RICHARDS et G. JONES (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 826-844; 6.1907). — Les auteurs décrivent la préparation du sulfate d'argent, dont la densité à l'état fondu est 5,45. D'après eux et contrairement à Stas, il est impossible de réduire complètement le sulfate d'argent par l'hydrogène; de plus, dans les solutions contenant un excès d'acide sulfurique, du sulfate d'argent reste occlus dans le chlorure d'argent. Le sulfate d'argent peut être complètement transformé en chlorure en le chauffant dans un courant de gaz acide chlorhydrique.

100 p. d'argent donnent 91,933 de sulfate d'argent. Pour $O=16$, si $Ag=107,93$, on a $S=32,113$; si $Ag=107,88$, on a $S=32,069$.

O. BOUDOUARD.

Poids atomique de l'indium ; F.C. MATHERS (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 485-495; 4.1907). — Expériences faites sur de l'indium préparé électrolytiquement, contenant une quantité de fer inférieure à 0,006 0/0. On a étudié le sulfate, le chlorure et le bromure d'indium; l'auteur donne 114,9 comme poids atomique de l'indium.

O. BOUDOUARD.

Équilibres chimiques ; K. G. FALK (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 683-688; 5.1907). — Mémoire d'ordre théorique relatif aux systèmes gazeux homogènes.

O. BOUDOUARD.

Système carbonate de sodium et eau ; R. C. WELLS et D. J. Mc ADAM jr. (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 721-727; 5.1907). — Etude de l'équilibre entre 25° et 45°. La détermination des solubilités et celle des points de transition sont tout à fait concordantes.

	$10H_2O-7H_2O$	$10H_2O-H_2O$	$7H_2O-H_2O$
Point de transition.....	32°	32°,96	35°,37

O. BOUDOUARD.

Sur l'équilibre binaire : acide formique et eau, acide acétique et eau ; KREMANN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 893-900 ; 14.8.1907). — Le point d'ébull. d'un acide formique à 22.5 0/0 d'eau est constant à 107° sous 760 mm. ; cette teneur correspond à la compos. $4.\text{CH}_3\text{O}^2, 3\text{H}^2\text{O}$. L'auteur a cherché à vérifier par la variation du pt de fus. l'existence d'hydrates des acides acétique et formique. Les essais ont montré qu'il n'existe pas de combinaisons entre ces acides et l'eau, mais qu'il existe un eutectique contenant 64 0/0 d'ac. formique pour 36 0/0 d'eau et f. à — 53°5 et un autre renfermant 57.5 0/0 d'ac. acétique 42.5 0/0 d'eau et f. à — 27°5.

A. WAHL.

Sur l'équilibre des solutions d'urée dans les trois crésols ; R. KREMANN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1125-1136 ; 25.9.1907). — Étude des points de fusion de mélanges d'urée et des trois crésols.

A. WAHL.

Sur l'emploi de la formule de van Laar pour déterminer le degré de dissociation des composés fondus ; KREMANN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 919-926 ; 14.8.1907).

Cinétique de la formation de l'hyposulfite au moyen du bisulfite et du soufre ; KREMANN et HUETTINGER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 901-909 ; 14.8.1907). — On sait que de petites quantités d'alcool, de glycérine, de glucose exercent une action catalytique dans l'oxydation du sulfite de soude par l'oxygène de l'air ; cette oxydation est retardée. Sur laquelle des deux substances cette action se manifeste-t-elle ? Agit-elle sur le sulfite pour le rendre moins oxydable ou sur l'oxygène en lui enlevant de son activité ? Les auteurs ont essayé de résoudre ces questions en étudiant une réaction analogue ; l'action du soufre sur le sulfite de soude qui fournit l'hyposulfite. Ils ont étudié la vitesse de la réaction en ajoutant des quantités croissantes de glycérine, mais ici la glycérine s'est montrée totalement sans action.

A. WAHL.

Sur l'existence de combinaisons moléculaires et d'hydrates à l'état liquide ; KREMANN et EHRLICH (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 831-893 ; 14.8.1907). — On indique dans les ouvrages que les combinaisons dites moléculaires telles que les sels doubles, les hydrates ne peuvent exister qu'à l'état solide. Les auteurs sont d'avis qu'il n'existe aucune différence entre les combinaisons chimiques et les combinaisons moléculaires. Celles-ci existent

aussi bien sous la forme solide que liquide au-dessus de leur point de fusion ; elles subissent alors une dissociation et présentent un état d'équilibre. Dans un mém. précédent, Küster (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 41, 1.1904) a montré que les hydrates de l'acide nitrique $\text{NO}^3\text{H}, 3\text{H}^2\text{O}$ et $\text{NO}^3\text{H}, \text{H}^2\text{O}$ f. à $-18^{\circ}5$ et $-38^{\circ}2$ existent à l'état liquide jusqu'à 30° .

L'existence de comb. moléculaires à l'état liquide est démontrée par les variations du coefficient de dilatation de mélanges en proportions variables ; il y a un max. pour une compos. déterminée, toujours la même quel que soit l'intervalle de température dans lequel on fait les mesures ; de même l'étude de la tension capillaire et du frottement interne conduisent au même résultat. Les mélanges étudiés ont été $\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{O}$, phénol + aniline, aniline + nitrobenzène, aniline + m.-crésol.

A. WAHL.

Chaleur de formation du système $\text{H}^2\text{SO}^4, \text{H}^2\text{O}$; KREMANN et KERSCHBAUM (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 911-917 ; 14.8.1907). — Des essais antérieurs ont montré que l'hydrate $\text{H}^2\text{SO}^4, \text{H}^2\text{O}$ se décompose dans l'intervalle de temp. compris entre 0 et 130° . En mélangeant des quantités déterminées de H^2SO^4 et H^2O , la chaleur dégagée par la combinaison doit diminuer à mesure que la temp. à laquelle se fait le mélange s'élève. Des déterminations de cette nature seraient très difficiles entre 0 et 130° , car l'évaporat. de l'eau amènerait des erreurs. On a déterminé la chaleur de formation d'une façon indirecte ; si l'on mesure la chaleur spécifique de l'hydrate à diverses temp., la dissociation de l'hydrate emprunte une quantité de chaleur qui est précisément égale à la chaleur de formation. L'expérience a été faite dans un vase de platine scellé que l'on chauffe à des temp., constantes croissantes et dont on prend la chaleur spécifique dans un calorimètre ; on trouve des nombres variant de 0.429 à 0.453. Ces variations sont faibles, on doit donc admettre que la chaleur dégagée lors des mélanges de H^2SO^4 et H^2O ne tient pas uniquement à la formation d'un hydrate.

A. WAHL.

Vitesse de combustion et pression développée dans la bombe calorimétrique ; F. G. BENEDICT et F. P. FLETCHER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 739-757 ; 5.1907). — Avec une pression initiale de 135 kilogr., les pressions dans la bombe dépassent rarement 315 kilogr. La pression développée est d'autant plus grande qu'il y a plus de matière ; il n'y a pas proportionnalité. La pression maxima obtenue est d'autant plus grande que la pression initiale

est plus grande ; mais il n'y a ni régularité, ni proportionnalité. La présence de matière inerte est sans effet appréciable sur la pression maxima, mais la vitesse de combustion est diminuée. La forme des capsules employées, la mise en boules de la matière diminuent la pression maxima et retardent la combustion.

La vitesse de combustion de l'anthracite est extrêmement lente par rapport à celle du charbon bitumineux.

Ces conclusions proviennent des nombreux résultats numériques que l'on trouvera au mémoire original.

O. BOUDOUARD.

Conductibilité électrique de solutions d'alcools dans l'acide bromhydrique ; E. H. ARCHIBALD (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 665-688 ; 5.1907). — Beaucoup d'alcools se dissolvent dans l'acide bromhydrique et donnent des solutions conductrices. Dans la série benzénique, si le groupe OH est en méta, la conductibilité est plus grande que si le groupe est en ortho ou para : la résorcine se dissout facilement et la solution est bonne conductrice ; la pyrocatéchine et l'hydroquinone ne se dissolvent pas du tout.

Dans la série grasse, plus simple est l'alcool, plus grande est la conductibilité ; c'est l'inverse dans la série aromatique, où la conductibilité augmente avec le nombre d'atomes de carbone dans la molécule. Dans très peu de cas, pour deux ou trois des solutions les plus diluées, la conductibilité moléculaire augmente légèrement ou reste pratiquement constante si la dilution augmente. Mais dans la majorité des cas étudiés, et pour toutes les solutions les plus concentrées, la conductibilité moléculaire décroît rapidement comme la dilution augmente.

Si l'on calcule la conductibilité moléculaire à l'aide de l'expression kv^n (n étant le nombre de molécules de corps dissous s'unissant avec une molécule du dissolvant pour former les composés électrolytiques), au lieu de la formule kv , on obtient des valeurs qui, dans la série aromatique, varient avec la dilution de la même manière que celles obtenues avec les dissolutions de sels minéraux dans l'eau. Cependant, dans le cas des alcools de la série grasse, cette expression ne s'applique pas au-dessus d'une certaine dilution.

Les coefficients de température sont tantôt positifs, tantôt négatifs ; ils ne changent pas de signe en passant d'une solution concentrée à une solution diluée.

Les alcools étudiés ont été les suivants : méthylique, éthylique, propylique normal, amylique, allylique ; phénols, crésols, thymol, carvacrol, naphthols, résorcine.

O. BOUDOUARD.

Principe de la superposition optique (II); M. A. ROSANOFF (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 536-539; 4.1907). — Après de nouvelles expériences sur le di-isovaléryltartrate d'iso-amyle, l'auteur estime que le principe de la superposition optique est faux et que le pouvoir rotatoire d'un carbone asymétrique dépend de la composition, de la constitution et de la configuration de chacun des quatre groupes.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE MINÉRALE

Sur la bibasicité de l'acide fluorhydrique; KREMANN et DECOLLE (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 917-919; 14.8.1907). — Le fluor présente vis-à-vis des halogènes des particularités qui l'éloignent de ce groupe, de même l'acide fluorhydrique se distingue des autres hydracides; sa dens. de vapeur et la cryoscopie de ses solutions montrent que sa molécule est $(HF)_2$, le fluor serait divalent : HF-FH. Ainsi on expliquerait facilement l'existence des fluorhydrates de fluorures; ce sont des sels acides KF-FH. L'acidité de l'ac. fluorhydrique a été étudiée en déterminant les conduct. de solutions de fluorure de sodium obtenues en dissolvant NaOH pure dans HF. L'exp. a été faite dans un cylindre creux en paraffine et a montré que la diff. de conduct. entre les dilutions 32 et 1024 indique nettement la bibasicité de l'acide. A. WAHL.

Courbe des densités des mélanges de brome et de chlore; L. W. ANDREWS et H. A. CARLTON (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 688-692; 5.1907). — Les auteurs ont trouvé comme densité du brome pur : 3.11932 à 20°, 3.10227 à 25° et 3.08479 à 30°. Il suffit d'une petite quantité de chlore pour abaisser sensiblement cette densité.

O. BOUDOUARD.

Soufre amorphe : étude de deux formes de soufre liquide comme isomères dynamiques; C. M. CARSON (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 499-517; 4.1907). — L'auteur étudie successivement : 1° l'influence des agents catalytiques sur la vitesse de transformation du S_8 en S_2 (gaz sulfureux, ammoniacque); 2° l'influence de l'iode sur l'état d'équilibre; avec 1/10 d'iode, le soufre n'est que légèrement visqueux à 180°, et avec de plus grandes quantités, le liquide

est tout à fait mobile à toutes les températures; 3° la courbe d'équilibre des soufres S_8 et S_2 , tout à fait inconnue d'ailleurs dans la région de S_2 ; 4° les effets thermiques qui se manifestent si le soufre liquide est rapidement chauffé ou refroidi, et qui sont concomitants avec l'apparition de la viscosité; la température à laquelle se produit le phénomène varie un peu avec la vitesse de chauffage (160-170°); 5° la forme de la courbe d'équilibre entre 155° et 165°; la quantité de S_2 formé croît de 7,7 à 15,5 0/0, avec un palier vers 160° correspondant à 15,5 0/0; 6° le changement de concentration de S_2 si le soufre liquide est chauffé rapidement; la quantité de S_2 augmente lentement jusqu'à la température de 160°, puis au-dessus de 160°, il y a formation abondante de S_2 , d'où correspondance entre ce phénomène, la viscosité et l'absorption de chaleur.

D'après l'auteur, il n'y aurait pas de point de transition à 160°; l'absorption de chaleur est due à la formation du soufre S_2 . Si le liquide est chauffé doucement, il ne s'écarte jamais beaucoup des conditions d'équilibre, de sorte que la formation de S_2 est impossible; par suite on n'observe aucune chute de température.

O. BOUDOUARD.

Réactions dans l'ammoniaque liquide; F. F. FITZGERALD (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 656-665; 5.1907). — L'auteur décrit la préparation et les propriétés d'un certain nombre de nouveaux composés.

L'azoture cuivreux Cu^2N s'obtient par action de la potassium-amide sur la solution de nitrate cuivrique dans l'ammoniaque liquide; le composé $Hg : N-HgBr$ est obtenu à partir d'un excès de bromure mercurique.

Le zinc métallique est attaqué par une solution de potassium-amide dans l'ammoniaque liquide de la même manière que par une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium; il se forme un ammoniozincate de potassium bien cristallisé. Le même composé se forme par action d'une solution de potassium-amide sur la zinc-amide.

De même que l'eau est regardée comme composée des ions H et OH , l'ammoniaque peut être considérée comme formée des ions H et NH^2 .

O. BOUDOUARD.

Constitution de l'amalgame d'ammonium; G. Mc PHAIL SMITH (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 844-855; 6.1907). — D'après Le Blanc, c'est un composé du radical NH^4 avec le mercure;

d'après Moissan, c'est un hydrure ammoniacal de mercure, simple ou double ; d'après Rich et Travers, c'est une simple solution de NH_4 libre dans le mercure. Les nouvelles expériences de l'auteur, relatives aux composés alcalins et alcalino-terreux, confirment la théorie de Le Blanc. L'amalgame d'ammonium est une solution du composé de formule générale MHg^a dans le mercure.

Cette solution n'est stable qu'aux très basses températures ; elle se décompose lentement à 0° , plus rapidement à 15° , en mercure, ammoniacque et hydrogène. Les gaz retenus dans la masse lui donnent l'apparence boursouflée bien connue : ce n'est pas là une propriété particulière du composé, mais un phénomène accidentel accompagnant sa décomposition.

O. BOUDOUARD.

Sélénures de sodium ; C. H. MATHEWSON (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 867-880 ; 6.1907). — L'auteur a déterminé la courbe de fusibilité des alliages sélénium-sodium. Il existe un certain nombre de composés définis : Na^aSe fondant au-dessus de 875° , Na^aS^2 fondant à 495° avec décomposition, Na^aS^3 fondant à 313° avec décomposition, Na^aS^4 fondant à 290° avec décomposition, Na^aS^6 fondant à 258° avec décomposition.

Les polysélénures de sodium sont solubles dans l'eau en donnant des solutions rouges, l'intensité de la couleur étant sensiblement proportionnelle à la quantité de sélénium dans la solution.

O. BOUDOUARD.

Sur le corindon artificiel ; O. HOENIGSCHMID (*Mon. f. Ch.*, t. 23, p. 1107-1111 ; 25.9.1907). — Dans le brevet allemand n° 147871 A. Kühne revendique la préparation du silicium et du bore à l'état cristallisé. En opérant dans les conditions indiquées, l'auteur a en effet obtenu un corps cristallisé, mais loin d'être du bore c'est de l'alumine pure cristallisée ou corindon. Le procédé consiste à réduire un oxyde par l'aluminothermie ; on mélange 100 gr. de borax fondu et pulvérisé, 100 gr. d'aluminium et 125 gr. de soufre en fleur et on enflamme le mélange par du magnésium additionné de bioxyde de baryum. La masse refroidie est reprise par l'ammoniacque étendue, l'hydrate d'alumine provenant de la décomp. du sulfure d'aluminium est éliminé par HCl . Il reste finalement un résidu renfermant des globules d'aluminium, des flocons bruns de bore et une poudre blanche cristalline de corindon. Après avoir séparé les globules métalliques, on dissout le bore dans l'acide nitrique qui laisse l'alumine cristallisée et pure ainsi que le démontre son analyse.

A. WAHL.

Quelques nouveaux phosphates doubles de fer et d'aluminium ; L. J. COHEN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 714-721 ; 5.1907).
— Etude des sels de formule



Parmi leurs propriétés, à signaler leur facile hydrolyse, et les phénomènes observés conduisent l'auteur à supposer l'existence d'un acide complexe phosphoferrique $\text{H}^3\text{Fe}(\text{PO}^4)^3$, dans lequel le fer n'est pas précipitable par l'ammoniaque. O. BOUDOUARD.

Ferrocyanures de calcium, de baryum et de magnésium ; F. B. DAINS (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 727-729 ; 5.1907).
— Ces sels correspondent à la formule générale $\text{K}^2\text{MFe}(\text{CN})^6$; $4(\text{NH}^4)^2\text{MFe}(\text{CN})^6.2\text{H}^2\text{O}$. O. BOUDOUARD.

Combinaisons des sesquioxides avec les acides molybdiques ; R. D. HALL (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 692-714 ; 5.1907).
— Description de la préparation et des propriétés de nombreux sels de potassium et d'ammonium dérivant des acides chromicomolybdiques et aluminicomolybdiques ; l'auteur pense que ces composés sont plutôt des dérivés d'un acide complexe inorganique contenant Cr^2O^3 et MoO^3 que des sels doubles.

Les dérivés des acides ferricomolybdiques et manganosomolybdiques ont également été étudiés ; de même les dérivés du nickel et du cobalt. O. BOUDOUARD.

Sur les siliciures de molybdène, de tungstène et de tantale MoSi^2 , TuSi^2 , TaSi^2 ; Otto HÖNIGSCHMID (*Mon. f. Ch.*, t. 28, 1017-1029 ; 25.9.1907). — La méthode aluminothermique a déjà permis à l'auteur de préparer des siliciures de zircon et de titane (*Bull.* (4), t. 2, p. 1354). Une publication récente de Defacqz (*Bull.* (4), t. 1, 844) indique la prép. d'un siliciure de tungstène TuSi^2 par deux procédés : celui de Lebeau au siliciure de cuivre et l'autre par l'aluminothermie. Jusqu'ici on ne connaissait en fait de siliciures que ceux de molybdène et de tungstène répondant à Mo^2Si^3 et Tu^2Si^3 obtenus par Vigouroux en réduisant les oxydes par le silicium au four électrique. L'auteur pense que les méthodes analytiques employées par Vigouroux ne sont pas rigoureuses ; comme les résultats des analyses n'ont pas été publiés, les formules Mo^2Si^3 et Tu^2Si^3 ne sont pas bien établies.

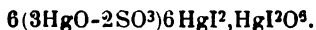
Siliciure de molybdène. — On place dans un creuset le mélange de 10 gr. d'anhydride molybdique, 90 gr. de quartz (sable), 100 gr.

de minium, 125 gr. de fleur de soufre. Le mélange est enflammé à la manière habituelle et l'on obtient un régule métallique dont on sépare la scorie ; le sulfure d'aluminium et la silice sont éliminés par l'ammoniaque étendue. Le siliciure possède une couleur gris de fer et crist. en prismes quadrangulaires surmontés d'une pyramide. $D_0=5.88$; il est inaltérable à l'air même à chaud, le fluor réagit énergiquement. Le siliciure est insoluble dans l'eau régale et l'acide fluorhydrique ; seul le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydr. le dissout instantanément. L'analyse présente de grandes difficultés ; l'auteur s'est contenté d'abord de doser le molybdène, de déterminer le silicium par différence et de montrer qu'il n'y existait pas d'autres éléments : ce dosage a donné Mo, compris entre 62.4 et 63.5 0/0, théorie 62.8. Enfin, il a réussi à trouver un procédé permettant également de doser le silicium, ce qui a donné Si, 37 0/0, théorie 37.2.

Siliciure de tungstène. — Obtenu comme le précédent, crist. en prismes hexagonaux brillants possédant des reflets bleuâtres. $D_0=9.3$; ses propr. chimiques sont à peu près celles du siliciure de molybdène. *Siliciure de tantale* crist. en beaux prismes quadrangulaires analogues au siliciure de molybdène, il se dissout facilement dans FH. L'analyse de ces deux siliciures correspond aux formules $TuSi^2$ et $TaSi^2$.

A. WAHL.

Sur un sel triple de mercure ; C. BRUCKER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 961-963 ; 14.8.1907). — En agitant à froid du sulfate de mercure, de l'iode et de l'eau, ou encore en ajoutant une sol. alcoolique d'iode à une solution aqueuse filtrée obtenue en agitant le sulfate de mercure avec de l'eau, il se forme un ppté blanc cristallin qui est un sel triple. La formule est probablement :



qui est établie par l'analyse.

A. WAHL.

Séparation des terres yttriques ; C. JAMES (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 495-499 ; 4.1907). — Méthode fondée sur l'emploi du carbonate d'ammoniaque qui sépare les terres yttriques dans l'ordre suivant : yttrium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE ORGANIQUE

Déshydratation de l'alcool par la chaux ; A. KAILAN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 927-946 ; 14.8.1907). — Les meilleurs proportions pour la déshydratation de l'alcool sont 0⁵⁵ de chaux pour 1 l. d'alcool à 92-93 0/0 ; on obtient après 3 h. 1/2 un alcool à 99.5 0/0, après 6 heures 99.90/0 en poids. Avec des quantités de chaux encore plus élevées, la déshydratation de l'alcool est plus rapide mais la perte en alcool qui reste dans la chaux est plus élevée.

A. WAHL.

Contributions à l'étude de la cholestérine (III). Transpositions du cholestène ; J. MAUTHNER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1113-1125 ; 25.9.1907). — Les composés dérivés de la cholestérine présentent une très grande analogie avec les terpènes : aussi l'étude du cholestène, hydrocarbure fondamental, est-elle des plus importantes. Dans un mémoire précédent (*Bull.*, (4), t. 2, p. 512), l'auteur a déjà émis l'hypothèse d'une isomérisation lors de l'addition d'HCl au cholestène, isomérisation qui rappellerait celle du pinène en camphène.

En effet, il a pu montrer maintenant que le départ de HCl du chlorhydrate de cholestène conduit à un hydrocarbure différent du cholestène primitif et appelé *pseudocholestène*. De plus, en étudiant de plus près l'addition de HCl au cholestène, on trouve qu'il se forme deux produits, l'un cristallisant en beaux prismes incolores f. à 96-97°, $[\alpha]_D = +4.7$, répondant à la formule du chlorhydrate $C_{27}H_{45}Cl$ et une autre substance restant dans les eaux-mères et qui forme des aiguilles plates f. à 70-80°. Ces derniers cristaux n'ont pas pu être isolés sous forme absolument pure, mais on a pu montrer par le dosage de Cl qu'ils présentent la même composition.

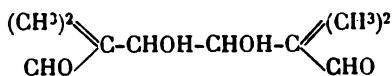
Ces deux chlorhydrates de cholestène perdent HCl quand on les traite par l'éthylate ou le méthylate de Na alcoolique, par l'acétate de potasse, ou encore par le zinc et l'acide acétique : le *pseudocholestène* qui en résulte est crist. en aiguilles plates f. à 78-79°, dont les solubilités sont analogues à celles du cholestène ; son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 64.86$. Le pseudocholestène fixe le brome en milieu acétique et donne un *dibromure* crist. en aiguilles plates f. à 116-117° et qui présente le phénomène de la multirotation d'une

manière toute spéciale ; le pouv. rotatoire dans le chloroforme diminue d'abord un peu, puis, au bout de quelques heures, il augmente d'une façon constante jusqu'à une valeur double de ce qu'il était au début. Au contraire au sein de la benzine, le pouv. rotatoire diminue dans les premières 24 h. puis reste constant. A. WAHL.

Un réactif des graisses (II) ; E. TWITCHELL (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 566-571 ; 4.1907). — L'éthérification des acides gras supérieurs se fait très facilement si l'on emploie comme catalyseur l'acide naphthalène-stéarosulfonique ; des essais satisfaisants ont été faits par l'auteur sur diverses catégories de graisses.

O. BOUDOUARD.

Sur les produits de condensation du glyoxal et de l'aldéhyde isobutyrique ; H. ROSINGER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 947-960 ; 14.8.1907). — Le glyoxal nécessaire à ce travail a été préparé par oxydation lente de la paraldéhyde par l'ac. nitrique étendu : le rendement le plus élevé a été de 27.5 0/0. La condens. du glyoxal avec l'aldéhyde isobutyrique ne se fait pas sous l'infl. de potasse alcool. étendue, on n'obtient que de l'acide isobutyrique et l'octylglycol. Au contraire, par le carbonate de potasse en milieu aqueux, et à froid, la condens. commence dès qu'on mélange les corps ; après une agitation de 8 à 10 jours le produit s'est séparé en deux couches que l'on rassemble avec de l'éther. En concentrant la sol. éthérée, le prod. de condens. se sépare en cristaux f. à 130° et éb. 140° sous 14 mm. ; quand on fait recrist. ce produit dans l'éther, les cristaux transparents se transforment en amas opaques f. à 55°. Ces deux corps ont la même composition $C^{10}H^{12}O^4$ d'un produit de condens. de 1 mol de glyoxal avec 2 mol d'aldéhyde

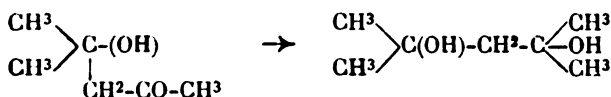


La réduction de ce produit par l'amalgame d'aluminium fournit le glycol correspondant. crist. en prismes transparents f. à 127°. Dans tous les essais de condensation, il se forme à côté des produits déjà décrits un corps éb. 108° sous 17 mm. qui est de l'isobutyraldol, et un autre éb. 114° sous 14 mm. dont l'analyse répond à $C^{10}H^{20}O^3$. Il existe entre ce corps et l'isobutyraldol une relation très étroite car ils se forment toujours en proportion

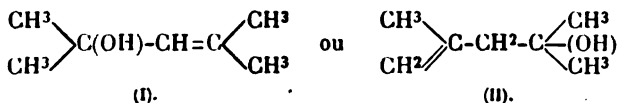
inverse; cette formule $C^{10}H^{20}O^3$ correspond à la condens. de l'isobutyraldol avec l'aldéhyde acétique et ses propriétés ne sont pas en contradiction avec cette hypothèse; réduit par l'amalgame d'aluminium, il fournit un *glycol* $C^{10}H^{22}O^3$, éb. 132° sous 16 mm. Si réellement ce comp. a cette constitution, il faudrait admettre que le glyoxal employé contenait de l'aldéhyde acétique, et alors on devrait s'attendre à trouver parmi les produits de condens. celui de l'aldéhyde acétique avec l'ald. isobutyrique. En effet, un contrôle soigneux a montré l'existence d'un corps éb. $85-90^\circ$ sous 18 mm. qui est bien l'aldol $C^8H^{12}O^3$. Enfin, l'auteur a pu montrer directement la présence l'aldéhyde acétique dans le glyoxal; il est possible que cette aldéhyde s'y trouve mélangée sous forme de paraldehyde.

A. WAHL.

Préparation de glycols par l'action des organomagnésiens sur les alcools-cétones; A. FRANKE et M. KOHN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 997-1015; 14.8.1907). — L'iodure de méthylmagnésium réagit sur l'alcool diacétonique pour donner le *diméthyl-2.4-pentane-diol-2.4* :

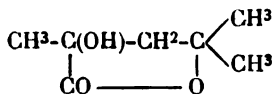


C'est un liquide mobile, éb. 98° sous 13 mm. Quand on chauffe ce glycol avec de l'ac. sulfurique étendu en tube scellé à 130° , il ne se forme que des produits très volatils; au contraire, en distillant le glycol à la pression ordinaire avec une goutte d'ac. sulfurique, on obtient un mélange d'une huile à odeur de camphre et d'eau: la dist. fractionnée fournit un composé éb. 132° qui répond à la formule $C^7H^{14}O$. C'est un *alcool* non saturé, car il fournit un *dérivé acétylé*, éb. $156-158^\circ$ et additionne Br^2 . Cet alcool peut répondre à deux formules de constitution.



Or, le composé (I) est connu et ne distille pas à l'air libre sans se déshydrater en diméthylpentadiène: il faut donc admettre la constitution (II). Celle-ci est d'ailleurs démontrée par l'oxydation per-

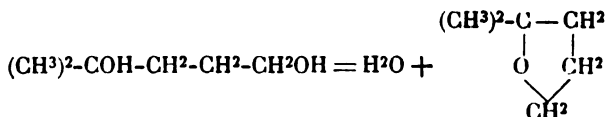
manganique qui donne une *lactone* éb. 248°, f. à 64° et répondant à la formule $C^7H^{12}O^4$:



C'est la lactone de l'acide *diméthyl-2.4-pentanediol-2.4-oïque-1*.

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur les alcools acétylpropylique et acétylbutylique; J. KOVACEVIC. — L'alcool acétylpropylique a été obtenu par la méthode de Lipp, qui consiste à saponifier le produit de l'action du bromure d'éthylène sur l'éther acétylacétique; le rendement est de 25 0/0 de la théorie, mais, ainsi que l'indique Lipp, le pt d'ébullition n'est pas fixe, il bout entre 100-124° sous 15-20 mm. L'iodure de méthylmagnésium réagit pour donner le *méthyl-2-pentenediol-2.5* qui est un liquide épais, incol., éb. 118-120° sous 14 mm.

Ce glycol, chauffé au réfr. ascendant avec H^2SO^4 à 10 0/0, donne un liq. éb. 90-92°, à odeur de camphre et répondant à la formule $C^6H^{12}O$, c'est l' α . *α -diméthyltétrahydrofurfurane* :



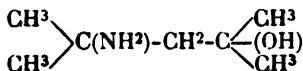
L'oxydation du glycol par le permanganate à froid, fournit de l'*isocapro lactone* à côté d'acide succinique.

L'alcool acétylbutylique, obtenu également par la méthode de Lipp donne avec l'iodure de méthylmagnésium le *méthyl-2-hexanediol-2.6*, éb. 135° sous 19 mm.; si on distille ce glycol à la press. atmosphérique, il subit une décomposition et donne un liq. éb. 178°, répondant à la formule d'un alcool nonsaturé. Chauffé avec l'ac. sulfurique étendu il se transforme en *oxyde de diméthylpentaméthylène*, éb. 121°.

A. WAHL.

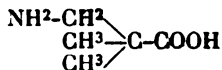
Contribution à l'étude de la diacétonamine; M. KOHN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1049-1054; 25.9.1907). — La diacétonamine réagit normalement avec le méthyliodure de magnésium et fournit un nouvel amino-alcool, le *diméthyl-2.4-amino-2-pentanol-4*. C'est un liq. éb. 82° sous 19-20 mm., à odeur basique et se colorant en jaune au contact de l'air eu absorbant CO^2 ; son *chloroplatinate*

forme des feuillettes rouges microcristallins, le *picrate* f. à 153-155°, l'*oxalate* f. à 212° en se déc. L'amino-alcool réagit avec l'iodure de méthyle; l'iodométhylate huileux est transf. par AgCl en *chlorométhylate*, le sel d'or correspondant forme des cristaux jaune d'or f. à 142-143°. Enfin le phénylsénévol réagit pour donner une *thiourée* f. à 115-117°. La constitution de l'amino-alcool répond à la formule



A. WAHL.

Sur l'acide aminotriméthylacétique; M. KOHN et Auguste SCHMIDT (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1055-1062; 25.9.1907). — Il peut exister 12 acides aminovalérianiques dont six sont connus; les auteurs ont préparé l'acide α -diméthyl- β -aminopropionique :



ou aminotriméthylacétique en partant de l'acide oxypivalique. Ce dernier acide a été obtenu par Blaise et étudié par Marcilly (*Bull.* (3), t. 31, p. 155) qui l'ont transformé en acide bromopivalique au moyen du pentabromure de phosphore. Tandis que Blaise et Marcilly indiquent n'avoir obtenu que de mauvais résultats dans l'action de HBr sur l'acide oxypivalique, les auteurs ont pu, au contraire, préparer facilement par cette réaction, l'acide bromopivalique avec un rendement de 65-70 0/0 du poids d'oxyacide. On chauffe en tube scellé d'abord 8-10 h. à 80° puis 10 h. à 100°, 15 grammes d'acide oxypivalique avec 5 à 6 fois la quantité théorique de HBr saturé à 0°. Par refroidissement, le contenu du tube se prend en masse cristalline d'acide bromé f. à 47°.

De même, en chauffant l'acide oxypivalique avec 1H ($d : 1,7$) et un peu de phosphore rouge au réfr. ascendant pendant 8 heures, puis distillant les 2/3 du produit, on obtient l'acide *iodotriméthylacétique* crist. en prismes brillants f. à 54°. Pour transf. l'acide bromé en acide aminé, on le dissout dans l'ammoniaque alcoolique saturée à 0° et on chauffe en tube scellé à 100°; le contenu du tube est évaporé à sec, le résidu repris par l'éther qui laisse le bromure d'ammonium et l'acide aminé. On dissout dans l'eau et fait bouillir avec PbO pour décomp. le sel ammoniacal, la liq. filtrée est additionnée de sulfate d'Ag pour ppter les dernières traces de bromure de plomb et soumise à l'action de H²S.

Après séparation du sulfure de plomb, on évapore au B.-M. et l'acide aminopivalique crist. en feuillets; le rendement atteint 60 0/0 de la théorie. L'acide *benzoylaminopivalique* crist. en fines aiguilles f. à 149-151°. L'isocyanate de phényle donne une *phénylurée* f. à 173-175°.

L'iodure de méthyle en milieu méthylalcoolique réagit avec l'acide aminé; le produit traité par AgCl donne le chlorhydrate de la bétaine dont le *chloraure* crist. en petites aiguilles f. à 195-201°.

A. WAHL.

Sur la vitesse de décomposition de l'acide malonique en acides carbonique et acétique, par J. LINDNER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1041-1048; 25.9.1907). — L'auteur a mesuré la vitesse avec laquelle l'acide malonique se décompose au sein de l'acide acétique glacial chauffé à 100°. Cette étude a montré que cette réaction est monomoléculaire et se fait d'après l'équation $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 = \text{CH}_3.\text{COOH} + \text{CO}_2$.

A. WAHL.

Acide sulfocyanique; H. N. STOKES et J. R. CAIN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 443-447; 4.1907). — Les auteurs obtiennent cet acide par action de l'acide sulfurique (65 0/0 d'eau) sur 100 parties de sulfocyanate d'ammoniaque pulvérisé; on traite le mélange ainsi obtenu par l'alcool amylique qui dissout de 20 à 21 0/0 d'acide, puis cette solution amylique est traitée par l'eau. On obtient ainsi une solution tenant 10 0/0 d'acide sulfocyanique.

Les propriétés de l'acide sulfocyanique aqueux varient beaucoup avec son âge et sa concentration. L'acide isodisulfocyanique $(\text{NH} : \text{CS})_2$ est un des produits de l'action des acides minéraux sur les sulfocyanates et l'acide sulfocyanique; il se forme aussi par transformation spontanée de l'acide normal. L'acide isopersulfocyanique $\text{H}^2\text{C}^2\text{N}^2\text{S}^3$ se forme par décomposition de l'acide normal, surtout s'il est concentré; cet acide, en solution amylique, donne avec SnCl_2 une coloration jaune très intense, puis un précipité jaune, très dense, qui devient rouge foncé et cristallin.

O. BOUDOUARD.

Réductions avec le phosphore amorphe (3^e communication). **Action du phosphore amorphe et de l'acide chlorhydrique de $D=1.19$ sur le nitrobenzène**; Th. WEYL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3608-3612; 28.9.1907). — Il résulte des recherches de l'auteur sur ce sujet qu'à la pression ordinaire l'action du phosphore et de

l'acide chlorhydrique sur le nitrobenzène à 100° et même à 140° est très faible, car il ne se forme qu'une petite quantité de base; il en est de même à la pression ordinaire.

En revanche, en chauffant en autoclave ou en tube scellé à 140-160°, il se forme une quantité assez grande de bases, mais parmi ces bases on peut constater la présence de la p.-chloraniline avec un rendement qui a varié, suivant les conditions de l'opération, entre 47 et 75 0/0 du poids du nitrobenzène.

Pour chercher à expliquer cette formation de la p.-chloraniline l'auteur a chauffé d'abord l'aniline avec du phosphore et de l'acide chlorhydrique en vase ouvert à 100°, puis en tube scellé à 140°, 170° et enfin à 190-220° pendant 10 heures, il n'a dans aucun cas obtenu de la p.-chloraniline. Il en est de même en faisant la réaction avec le p.-chloronitrobenzène. En revanche comme on sait d'après Bamberger que par l'action de l'acide chlorhydrique sur la phénylhydroxylamine et sur le nitrosobenzène il se forme de la p.-chloraniline et comme ces deux composés peuvent très bien prendre naissance comme produits intermédiaires dans la réaction étudiée il est possible que la formation de la p.-chloraniline soit due à la présence de ces produits à un moment donné.

F. REVERDIN.

Sur les combinaisons p.-amino-azoïques aliphatiques et aromatiques; W. BORSCHÉ et A. RECLAIRE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3806-3815; 28.9.1907). — Les auteurs décrivent la préparation et les propriétés des représentants les plus simples d'une nouvelle classe de composés, que l'un d'eux a découverte (voir *Bull.*, (3), t. 36, p. 359, et (4), t. 2, p. 718).

I. — *Dérivés de la benzène-azo-formamide, p.-aminobenzène azo-formamide* $H^3N(4)C^6H^4.(1)N=N.CO.NH^2$.

Elle peut être préparée aussi facilement en prenant comme produit de départ la p.-nitrophénylhydrazide de l'acide carbamique de Hyde ou la quinone-oxime-semicarbazone de Thiele et Barlow.

On réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, et l'on obtient, après traitement approprié, la *p.-amino-benzène-hydrazo-formamide* en aig. incolores si instables qu'elles s'oxydent immédiatement à l'air en combinaison azoïque; aussi cette base a-t-elle été transformée pour l'analyse en son urée qui fond à 201-202°. Sa *combinaison benzylidénique* est en feuillets jaune blanc, F. 204° avec dégagement gazeux.

En oxydant la combinaison hydrazoïque, en milieu ammoniacal par un courant d'air, on obtient le composé azoïque qui se dépose

en aiguilles rouge foncé ; l'acide chlorhydrique étendu le dissout en jaune, la lessive de potasse et la lessive de soude l'attaquent lentement à froid, rapidement à chaud en donnant de l'aniline, de l'azote, de l'ammoniaque et de l'acide carbonique.

La *p*-amino benzène-azoformamide fond en chauffant lentement à 125-126° avec fort dégagement gazeux.

D'après l'analyse, ce composé est sans doute un hydrate.

Son urée fond à 178° en se décomposant ; la *phénylcarbamino-p*-aminobenzène-azo-formamide, préparée par l'action de l'isocyanate de phényle, est en aig. rouge jaune se décomposant vers 202° ; son *dérivé benzoylé*, en aig. oranges, se décompose violemment à 218°. Enfin, son *dérivé dibromé* (3.5?) est en petites aig. jaunes, F. 183°.

Les homologues de la quinone-oxime fournissent aussi des homologues de l'aminobenzène-azo-formamide parmi lesquels les auteurs ont étudié jusqu'à présent la *méthyl-3-amino-4-benzène-azo-formamide*, qui a été préparée en partant de la *nitroso-m-crésol-semicarbazone*. Cette dernière substance a été obtenue en faisant réagir le chlorhydrate de semicarbazide sur la toluquinone-o.-oxime en solution alcoolique. Elle déflagre à 220°. Réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique, puis soumise à l'oxydation comme dans le cas précédent, elle fournit la méthylaminobenzène-azo-formamide ci-dessus, qui crist. dans un mélange d'acétone et de benzène en aig. brun rouge, F. 85-86° avec dégagement gazeux.

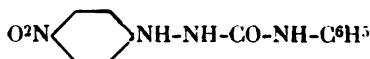
La *toluquinone-oxime-3-semicarbazone-6*, préparée en partant du nitroso-o.-crésol, crist. dans l'alcool en petites aig., F. 243°.

Le nitrosothymol réagit plus lentement avec l'hydrazine.

Le produit de condensation, la *méthyl-1-isopropylquinone-4-oxime-2-semicarbazone-5*, est en aig. jaunes, F. 221-222°. Ces deux oximes-hydrazones peuvent être transformées sans difficulté en combinaisons amino-azoïques.

II. — *Dérivés de la benzène-azo-formanilide, p*-amino-benzène-azo-formanilide $H^3N(4)C^6H^4(1)N=NCO-NH-C^6H^5$.

Les auteurs ont préparé ce produit soit au moyen de l'*hydrazone de l'acide quinone-oxime-phénylcarbamique*, soit au moyen du produit d'addition non encore décrit de l'*isocyanate de phényle* et de la *p*-nitrophénylhydrazine

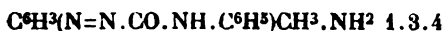


qui crist. dans l'alcool bouillant, en aig. blanc jaune, F. 220°. Ces deux substances fournissent en effet par réduction le même *chlor-*

hydrate de la *phénylcarbamino-p.-aminophénylhydrazide* qui est en aig. incolores, se colorant peu à peu au-dessus de 190° en violet. L'*hydrazide* libre est en longues aig. incolores, F. 187° en se décomposant.

La *p.-aminobenzène-azo-formanilide* est en feuillets rouge sang, qui fondent à 160-161° en dégageant des gaz. Ses *sels* ne sont stables qu'en présence d'acide libre. Son *chlorhydrate* est en aig. jaune orange; son *oxalate* est une poudre cristalline brun foncé qui se décompose vers 186-187°. Son *dérivé benzoylé* crist. dans l'acétone en aig. jaunes, F. 219-220°; et la *phénylurée* en aig. jaune rouge, se décomposant vers 210°. Les auteurs en ont préparé aussi un *dérivé dibromé* qui est en aig. jaunes, F. 155-156°.

Enfin, la *méthyl-3-amino-4-benzène-azo-formanilide*



et la *méthyl-2-amino-4-benzène-azo-formanilide*, préparées en partant des phénylcarbaminohydrazones du nitroso-m.-crésol et du nitroso-o.-crésol, sont, la première en beaux feuillets brun rouge, F. 150-151° en se décomposant, et la seconde en aig. rouge foncé avec reflets verdâtre, F. 137°.

F. REVERDIN.

I. Composés diazo-aminés dérivant des acides semicarbaziques; II. Manière d'être chimique des dérivés de l'acide carbonamido-azo-isobutyrique; J. R. BAILEY et L. KNOX (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 881-892; 6.1907). — Description de la préparation et des propriétés d'un certain nombre de dérivés: acétaldéhyde-semicarbazone; éthers éthyliques des acides α -uréido- α -phényldiazo-aminopropionique et α -uréido- α -m-nitrophénylènediazo-aminopropionique; éthers propyliques des mêmes acides; éther éthylique de l'acide α -uréido- α -m-nitrophénylènediazo-amino-isobutyrique; α -uréido- α -m-nitrophénylènediazo-aminobenzène; éther éthylique de l'acide carbonamido-azo-isobutyrique.

Les composés diazo-aminés étudiés dans ce travail ne présentent pas, en général, les réactions caractéristiques de ces corps (réaction de la résorcine). Avec la potasse alcoolique, il y aussi des différences: ainsi l'éther éthylique de l'acide α -m-nitrophénylène-diazosemicarbazinopropionique donne la méthyl-6-dioxy-3.5-triazine-1.2.4, produit d'oxydation de l'acide semicarbazinopropionique, et du nitrobenzène, produit de réduction du sel de diazonium original.

Les expériences relatives à la série butyrique confirment les

conclusions de Thiele et Henser : en général, les composés azo de la série grasse sont beaucoup moins stables que ceux de la série aromatique, et quelquefois même, ils ne peuvent exister.

O. BOUDOUARD.

Sur un produit obtenu dans l'extraction de l'acide benzoïque du goudron de houille; G. GOLDSCHMIEDT (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1091-1097). — Il y a déjà plus de vingt ans que Schultze a trouvé environ 80/0 d'acide benzoïque dans les fractions phénoliques du goudron bouillant entre 235-260°; il admettait que cet acide provenait de la sapon. du benzonitrile par les alcalis. Cette hypothèse est assez plausible car Krämer et Spilker (*Bull.* (3), t. 3, p. 959) ont effectivement trouvé du benzonitrile dans les portions du goudron débarrassé des phénols et des bases. Dans un brevet de l'« Aktiengesellschaft für Teer- und Erdölindustrie », de Berlin, (DRP. 109 122) on revendique l'extraction de l'acide benzoïque du goudron en débarrassant les huiles lourdes des produits phénoliques par un lavage à la soude étendue puis traitement subséquent à la soude concentrée. On arrive à obtenir ainsi environ 0.5 0/0 d'acide benzoïque; dans les opérations industrielles on constate la présence d'un composé solide qui accompagne l'acide benzoïque et qui s'obtient avec un rendement d'environ 0.15 0/0. Ce produit se dissout dans l'ac. sulfurique conc. en rouge, ce qui indique la présence de coumarine, il ne distille pas à point fixe mais de 206 à 300°. Ce composé a été soumis à une analyse immédiate puis à l'action saponifiante de la potasse alcoolique; ce traitement effectué sur 32 grammes a donné les résultats suivants :

Phénols à l'état libre.....	2,5gr.
Acide benzoïque libre.....	1,1
Phénol provenant de la saponification.	13,5
Acide benzoïque venant de la sapon..	15,3
Coumarone	traces
	32,4

Il en résulte que l'on a affaire à un éther benzoïque d'un phénol; le phénol ainsi recueilli éb. 206-208-210° a été reconnu être du xylénol. Ce produit est donc du benzoate de xylénol. A. WAHL.

Action du chlorure de diazobenzène sur l'acide p.-oxybenzoïque; E. GRANDMOUGIN et H. FREIMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3453-3454; 28.9.1907). — En reprenant les recherches de Limpricht et Fitze (*Ann. der. Chemie*, t. 263, p. 236) sur le même sujet,

les auteurs ont constaté, d'une part, que si l'on fait réagir le chlorure de diazobenzène sur l'acide p.-oxybenzoïque en solution dans le carbonate de soude il se forme comme produit principal du *phénoldisazobenzène* et une petite quantité d'acide *benzène-azo-p.-oxybenzoïque* qui fond à 220°, donne avec l'acide sulfurique la réaction caractéristique des dérivés monoazoïques (solution jaune, restant jaune par addition d'eau) et dont le *dérivé acétylé* fond à 198-199°; d'autre part, que si l'on opère la copulation en présence d'alcali caustique on obtient outre le *phénoldisazobenzène* comme produit principal, le corps décrit par Limpricht et Filze, mais que les auteurs du présent mémoire ont reconnu être non pas un composé mono-azoïque, mais bien le *phénoltrisazobenzène*.

F. REVERDIN.

**Sur les dérivés disazoïques de l'acide salicylique; E. GRAND-
MOUGIN, J. R. GUIBAN et H. FREIMANN** (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3450-3453; 28.9.1907). — Les dérivés disazoïques de l'acide salicylique ont été peu étudiés au point de vue scientifique. Limpricht a cependant décrit un éther phénylique de l'acide disazobenzène-salicylique avec le F. 148°, mais les auteurs ont constaté que cette substance était en réalité de l'oxy-azobenzène.

L'acide *dis-benzène-azo-salicylique* a été préparé en faisant réagir le chlorure de diazonium sur l'acide salicylique en présence de lessive de soude, puis en abandonnant le mélange refroidi pendant 5 jours jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de composé diazoïque.

Cet acide crist. dans le chloroforme en jolies aig. feutrées, brun rougeâtre, F. 218°. Sa solution dans l'acide sulfurique conc. est orange et vire au violet rouge par add. d'eau, réaction caractéristique d'un disazophénol.

Il correspond à la formule $C^6H^2.OH.CO^2H.(N=NC^6H^5)^2=(1.2.4.6)$.

Son *dérivé acétylé* fond à 196°.

Il se forme à côté de l'acide ci-dessus du *phénol-trisazo-2.4.6-benzène*.

Les auteurs ont répété cette expérience avec les dérivés du toluène. L'acide *dis-o.-toluène-azo-salicylique* est en crist. violet foncé, F. 170°; son *dérivé acétylé* fond à 173°.

L'acide *o.-toluène-azo-salicylique* qui se forme comme produit accessoire fond à 191°, son *dérivé acétylé* à 145°; le *phénoltrisazo-o.-toluène* fond à 198° et son *dérivé acétylé* à 195°.

En faisant réagir le chlorure de p.-nitrodiazobenzène sur l'acide benzène-azo-salicylique il se forme l'acide *p.-nitrobenzène-azo-*

salicylique et en outre, par élimination du groupe carboxyle, le *phénoldisazo-p.-nitrobenzène* F. 278°, dont le *dérivé acétylé* fond à 208°.

F. REVERDIN.

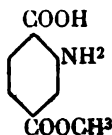
Sur la saponification alcoolique des éthers de l'acide benzène-sulfonique; A. PRAETORIUS (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 767-803; 14.8.1907). — La saponif. de ces éthers a déjà été étudiée en milieu aqueux, acide ou alcalin, mais dans ces travaux on opérait en présence d'un excès d'eau. Dans le présent mémoire, on a étudié l'influence de l'eau en petite quantité sur la sapon. alcaline. Les conclusions sont les suivantes :

En milieu méthyl- et éthylalcoolique avec teneur en eau de 0 à 10 0/0, la saponif. suit la loi des masses. L'éther méthylique de l'acide benzène-sulfonique présente une capacité réactionnelle plus forte que l'éther éthylique. Les deux éthers, éthyl- et méthyl-iques sont saponifiés plus facilement par l'alc. méthylique que par l'alcool éthylique, et plus facilement encore par l'eau. L'action de l'alcali en milieu hydroalcool. se ramène à une action des ions hydroxyles, par suite il n'y a que la portion de l'alcali dissocié qui prend part à la réaction. Le rôle de l'eau dans la sapon. alcaline est compliqué, d'une part elle augmente la dissociation de l'alcali et de l'autre elle modifie le milieu dans lequel se fait la réaction et altère les constantes de l'équilibre.

A. WAHL.

Recherches sur l'éthérification d'acides bi- et polybasiques non symétriques (XVI). Dérivés de l'acide amino-téréphtalique; P. CAHN-SPEYER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 803-819; 14.8.1907). — L'acide aminotéréphtalique a été obtenu par la réduct. de l'acide nitré par l'étain et l'ac. chlorhydrique. L'éthérification par l'alcool méthylique et HCl donne des résultats variables suivant les conditions ; en saturant une sol. méthylalcoolique de l'acide à l'ébullition on obtient un *éther neutre* f. à 133-134°, crist. dans la benzine en aiguilles blanches, sol. dans l'acétone et le chloroforme. Si l'on met en suspension 5 gr. de l'acide dans 100 cc. d'alcool méthylique et qu'on y ajoute 10 cc. d'alcool saturé de HCl, il ne se produit pas de réaction à froid ; en faisant bouillir pendant 2 heures au réfrigérant ascendant et pptant par l'eau, il se forme un ppté cristallin jaune f. de 190 à 215°. Ce produit se dissout partiellement dans NH³ étendue, il ne reste qu'un faible résidu d'éther neutre insol. ; en acidifiant la sol. ammoniacale par HCl, il se forme un ppté que l'on soumet à une extraction à la benzine au Soxhlet. La sol. évaporée fournit un composé qui après recrist. dans l'alcool

méthylque f. à 213° et possède la compos. de l'éther monométhylque. Sa constitution est la suivante :



car par diazotation et ébull. avec l'eau on obtient un éther *b*-monométhylque de l'acide oxy-téréphtalique, f. à 177°, ident. à celui préparé par Bittner. L'éthérification par l'alcool méthylque et l'ac. sulfurique à chaud conduit facilement à l'éther monométhylque. L'éthérif. de l'acide par l'alcool méthylque seul ne se fait qu'en tube scellé à 100° après un chauffage prolongé ; il ne se forme pas d'éther neutre, mais une faible quantité d'éther acide.

En traitant le sel d'argent par CH_3I à froid, la réaction est très lente et ne fournit qu'une faible quantité d'éther acide ; à chaud au réf. ascendant, elle est plus complète, mais donne surtout de l'éther neutre. En chauffant, le sel acide de potassium avec CH_3I pendant environ 20 heures, on obtient après plusieurs cristallisations une subst. f. à 265° qui renferme le méthyle à l'azote et qui est l'acide *méthylaminotéréphtalique*. La saponif. partielle de l'éther neutre par la potasse méthylalcoolique fournit suivant la durée du traitement, de l'acide libre avec de l'éther inaltéré ou de l'éther acide et de l'éther neutre.

L'acide *acétylaminotéréphtalique* se prép. en chauffant à l'ébull. l'acide en suspension dans l'anhydride acétique ; la couleur du produit passe du jaune au blanc sans qu'il y ait dissolution, on purifie par crist. Cet acide se déc. vers 355° et s'obtient en fines aiguilles feutrées par crist. dans l'eau. Son *sel d'argent*, obtenu par double décompos. est un ppté blanc caillé, le *sel acide de potassium* crist. en écailles blanches si l'on ajoute la quantité calculée de potasse à l'acide dissous dans l'alcool méthylque. Les éthers de cet acide se préparent par acétylation des éthers de l'acide aminotéréphtalique.

L'action de CH_3I sur l'hémipinate d'argent, donne un mélange d'éther neutre et d'un éther *a*-méthylque f. à 121°. A. WAHL.

Sur l'éthérification d'acides bi- et polybasiques non symétriques (XVII). Sur les éthers acides aminotéréphtaliques, R. WEGSCHEIDER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 819-824 ; 14.8.1907). — Dans le mémoire précédent on a montré que par éthérif. directe

de l'acide aminotéréphtalique, aussi bien que par saponif. partielle de son éther neutre, il se forme le même éther acide b.-méthylé. Il peut cependant exister deux éthers acides isomères. L'auteur a préparé ces deux éthers a. et b. méthylés par réduct. des éthers acides dérivés de l'acide nitrotéréphtalique. L'éther nitrotéréphtalique b.-méthylé f. à 133.5-135°; réduit par Sn et HCl, il fournit en effet un éther aminotéréphtalique f. à 216-217° identique à celui de Cahn-Speyer. L'éther nitré isomère f. à 170°, réduit dans les mêmes conditions, fournit un éther aminé f. à 216-217° comme le précédent, mais qui en diffère cependant : le mélange des deux produits f. à 192-199°.

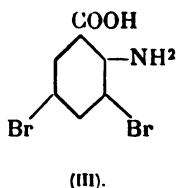
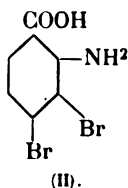
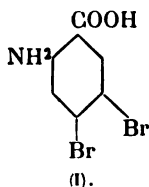
A. WAHL.

Ethérification des acides anisique et gallique par l'acide chlorhydrique alcoolique; A. KAILAN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 965-986; 14.8.1907). — Détermination des vitesses d'éthérification.

Ethérification des acides α et β -naphtoïques par l'alcool et l'acide chlorhydrique; A. KAILAN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1069-1089; 25.9.1907). — Ce travail se rapporte à l'influence exercée par la teneur en eau de l'alcool employé; on y établit une formule permettant de calculer la vitesse de l'éthérification en fonction de la quantité d'eau contenue dans l'alcool.

A. WAHL.

Sur la constitution de l'acide dibromo-anthranilique de Greiff; FRIEDLAENDER et V. LASKE (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 987-989; 14.8.1907). — Quand on traite l'o.-nitrotoluène à chaud par le brome, il se forme un acide dibromé qui a fourni par réduction (Greiff) un acide dibromanthranilique. Sa constitution semblait démontrée par les exp. de Hübner, qui obtint par nitration et réduction de l'acide m. p.-dibromobenzoïque un acide dibromo-anthranilique ident. à celui de Greiff. On admet par conséquent dans les ouvrages les formules I ou II.



Plus tard, Hübner a décrit un acide dibromoanthranilique (III) obtenu en nitrant et réduisant l'acide m. m. dibromobenzoïque et

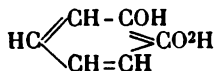
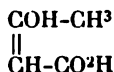
les constantes de cet acide coïncident exactement avec celle de l'ac. de Greiff. Il y a donc incertitude.

Pour décider, les auteurs ont diazoté l'ac. de Greiff et après élimination de l'azote par ébull. avec l'alcool ils ont obtenu l'acide méta. méta. dibromobenzoïque.

De plus, par déc. du sel d'argent il se forme de l'o. p. dibrom-aniline, ce qui démontre que la const. de l'acide de Greiff est exprimée par la formule (III).

A. WAHL.

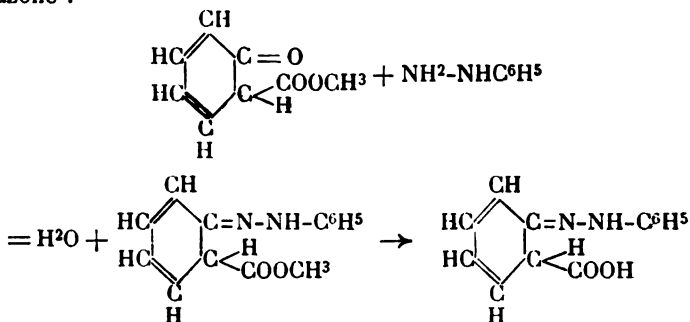
Sur la phénylhydrazone de l'acide salicylique (communication préliminaire); H. SCHRÖTTER et J. FLOOH (Mon. f. Ch., t. 28, p. 1099-1106; 25.9.1907). — Si l'on compare la formule de l'acide salicylique avec celle de l'éther acétylacétique énoisé, on constate une analogie complète :



On doit donc pouvoir effectuer avec l'acide salicylique les réactions auxquelles se prête l'acétylacétate d'éthyle ; en particulier, il doit exister une phénylhydrazone correspondant à la forme cétonique de l'acide salicylique. On peut, en effet, condenser la phénylhydrazine avec le salicylate de méthyle sous l'influence de pipéridine ; les meilleures conditions en employant quelque gouttes de base ont été les suivantes : 1 mol. de salicylate de méthyle, 2 mol. de phénylhydrazine et quelques gouttes de pipéridine sont chauffés au B.-M. bouillant pendant 6 à 7 heures ; on chasse l'excès des corps réagissants par un courant de vapeur d'eau.

Le produit de condens. est recristallisé dans l'alcool étendu et forme des feuillets blancs f. à 130° présentant la compos. de la *phénylhydrazone de l'acide salicylique* ; elle est insol. dans l'eau froide, sol. dans l'eau chaude, la benzine, le chloroforme, l'alcool, l'éther, l'acétone ; elle jouit de propr. acides, se dissout dans les carbonates alcalins. La phénylhydr. possède des propr. réductrices, les sol. ammoniacales d'argent, de platine, la liq. de Fehling sont réduites. Dans la prép. les rendements sont très faibles et atteignent à peine 10 0/0, cela tient à ce qu'il se forme avec la pipéridine un sel ; si l'on augmente la quantité de base, le rendement augmente à tel point que le liquide se prend en masse cristalline. Ainsi en utilisant 1 mol. d'éther salicylique, 1 mol. 1/2 de phénylhydrazine et un excès de pipéridine, le rendement atteint 55-60 0/0 ; le *sel de pipéridine* de la phénylhydrazone forme des feuillets nacrés f. à

162°, insol. dans l'eau, la benzine, l'éther de pétrole, l'acétone, le chloroforme. Il en résulte que la condens. sous l'infl. de pipéridine se fait en 3 phases ; il y a d'abord condensation et formation de l'éther méthylque de la phénylhydrazone, celui-ci est saponifié par l'eau et la pipéridine en acide libre qui se combine à l'excès de base pour donner finalement le sel de pipéridine de la phénylhydrazone :



D'autres essais de condensation sont en train.

A. WAHL.

Sur quelques produits de condensation de la formaldéhyde ;
J. BRESLAUER et A. PICTET (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3784-3786 ; 28.9.1907). — A l'occasion d'une série de recherches sur l'emploi de la formaldéhyde comme agent de méthylation, les auteurs ont fait les observations suivantes :

La solution de formaldéhyde à 40 0/0 réagit sur la phtalimide, en tube scellé, à 150-160°, pour donner de la *méthyl-phtalimide*, tandis que, par le procédé d'Eschweiler (*Bull.*, (3), t. 34, p. 1111), c'est l'oxyméthylphtalimide seule qui prend naissance.

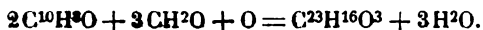
Avec la succinimide, les auteurs ont obtenu la *méthylène-disuccinimide* déjà décrite par Bechert.

En introduisant du phénol dans la solution de formaldéhyde, puis, en remuant, de l'acide sulfurique conc., on retire du produit de la réaction par un traitement à la lessive de soude et distillation à la vapeur d'eau un composé correspondant à la formule $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2$, Eb. 197 à 200°, $D = 1.0814$ à 12°, et donnant avec le brome un dérivé dibromé. L'étude de ce corps conduit les auteurs à admettre que c'est un *éther phénylméthylque du méthylène-glycol*, soit $\text{C}^6\text{H}_5.\text{O}.\text{CH}_2.\text{OCH}_3$; ils l'ont du reste reproduit en faisant réagir l'éther chlorométhylque sur le phénol potassé.

La formaldéhyde, en réagissant sur l' α -naphтол en présence de carbonate de potassium et à la température du B.-M. donne un

composé correspondant à la formule $C^{23}H^{16}O^3$, sol. dans l'alcool, le chloroforme et le benzène en un joli rouge et dans les alcalis en bleu foncé.

Il prend sans doute naissance en vertu de l'équation :



En distillant ce composé, on obtient une huile rouge distillant de 275 à 282° et qui crist. dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène en petits crist., F. 79-80°, sol. dans les alcalis et colorés en bleu foncé par le perchlorure de fer.

F. REVERDIN.

Nitration de la benzoylvanilline ; J. POPOVICI (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3504-3506 ; 28.9.1907). — Tiemann et Pschorr se sont déjà occupés de la nitration de la vanilline, de l'acide vanillique, de l'acétylvanilline et de l'éther méthylique de la vanilline (*Bull.*, (3), t. 24, p. 122).

L'auteur a examiné comment se comporte la benzoyl-vanilline lorsqu'on la dissout dans l'acide nitrique conc. et il a trouvé qu'il entrainait un groupe nitro seulement, en position ortho relativement au groupe aldéhydrique. La constitution a été déterminée en identifiant le produit obtenu avec celui qui prend naissance par l'action du chlorure de benzoyle sur l'*o*-(*v*)-nitrovanilline.

La *benzoylvanilline* $C^6H^5(CHO)(OCH^3)(O.COC^6H^5)$ crist. dans l'alcool en prismes blancs, F. 78° : elle a déjà été décrite par Wörner ; sa *phénylhydrazone* est en prismes, F. 209-210°.

L'*o*-(*v*)-*nitrobenzoylvanilline* crist. dans l'acide acétique crist. en prismes épais et incolores, F. vers 97°. Sa *phénylhydrazone* crist. dans l'acide acétique crist. en feuillets jaune d'or, qui fondent vers 192°.

F. REVERDIN.

Sur la chloracétyl-1-chloro-2-aniline-4 et quelques-uns de ses dérivés ; F. KUNCKELL et A. RICHARTZ (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3394-3397 ; 28.9.1907). — On a préparé la chloracétyl-1-chloro-2-acétanilide-4 $C^6H^3(COCH^2Cl).Cl.NH-COCH^3$ en chauffant au B.-M. la m.-chloracétanilide avec du chlorure de chloracétyle en présence de sulfure de carbone, puis en ajoutant par petites portions du chlorure d'aluminium en poudre fine. Le produit obtenu, de F. 146-147°, se dissout facilement dans l'alcool, moins facilement dans le benzène et le chloroforme, très peu dans la ligroïne.

La constitution indiquée ci-dessous a été déterminée en oxydant

d'abord le produit au moyen du permanganate de potasse et de l'acide sulfurique étendu, ce qui fournit un acide *acétaminochlorobenzoïque* de F. 206-207°, puis en saponifiant ce dernier au moyen de l'acide chlorhydrique étendu pour le transformer en *acide aminochlorobenzoïque*. Ce dernier est en aig. jaunâtres F. 213°, et les auteurs ont pu constater qu'il correspondait à l'acide déjà décrit par Tiemann avec le F. 214°,5 et qu'il possédait la formule $C^6H^3.CO^2H.Cl.NH^2$ (1.2.4).

Le *chlorhydrate de la chloracétyl-1-chlor-2-aniline-4* est en aig. jaunes et rouge jaune, qui se décomposent à 278°. La base correspondante fond à 95-97° et crist. dans l'eau en aig. feutrées rouge jaunâtre.

F. REVERDIN.

Saponification des éthers des oxycétones aromatiques;
K. AUWERS et **E. RIETZ** (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3514-3521; 28.9.1907). — La condensation du phénétol avec le chlorure de p.-nitrobenzoyl en présence de chlorure d'aluminium donne lieu à la formation de l'éther éthylique de la nitro-4'-oxy-4-benzophénone et de la nitro-4'-oxy-4-benzophénone libre (*Bull.*, (3), t. 32, p. 787).

On a admis pour expliquer cette réaction que l'entrée du résidu acide n'a pas lieu exclusivement en position « ortho », mais aussi en position « para » et que les éthers des o.-oxycétones aromatiques étaient plus facilement saponifiables que leurs isomères de la série « para ».

Des recherches faites dans un autre but ont montré aux auteurs du présent mémoire que cette seconde supposition tout au moins, était exacte et les ont conduits à faire une étude comparative de la saponification des éthers aromatiques des o., m. et p.-oxycétones, d'autant plus que les indications de la littérature chimique, à cet égard sont contradictoires.

Les auteurs parlent dans une introduction à la partie expérimentale des travaux de divers savants (*Bull.*, (3), t. 16, p. 1138; t. 22, p. 377, et t. 30, p. 240), dans lesquels il est question de ce sujet. En renvoyant le lecteur pour les détails à cette introduction, nous ajouterons, avant de passer à l'analyse de la partie expérimentale, que dans bien des cas, les auteurs, pour décider si dans la saponification d'un éther dialcoylé il s'est formé la dioxycétone libre ou son éther monoalcoylé, ont utilisé le brome comme réactif.

Ils ont constaté en effet, sans que cette règle puisse cependant être considérée comme sans exception, que les phénols libres étant bromés inodérément en solution acétique, s'emparent presque toujours d'autant d'atomes de brome qu'ils renferment d'atomes

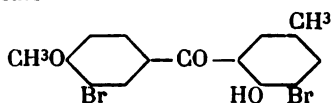
d'hydrogène en position ortho et para, tandis que leurs éthers n'en prennent pas autant.

Les expériences des auteurs ont porté sur les combinaisons suivantes :

Diméthoxy-2.4'-méthyl-5-benzophénone. Obtenue en faisant digérer au B.-M. pendant quelques heures une solution du chlorure de l'acide anisique et d'éther méthylique du p.-crésol avec du chlorure d'aluminium, cette combinaison est facilement sol. à froid dans l'éther, le chloroforme, l'acide acétique et le benzène, modérément sol. dans l'alcool et moins encore dans la ligroïne, F. 69-70°.

On retire encore du produit de la réaction traité par la lessive de soude étendue l'*oxy-2-méthoxy-4'-méthyl-5-benzophénone*, feuillets jaunes, F. 108-109°.

Lorsqu'on fait réagir du brome sur ce composé à la température du B.-M. il se dépose par le refroidissement de jolies aig. jaunes, qui après crist. dans l'acide acétique crist. fondent à 168-169°. Ce composé, qui renferme 2 atomes de brome, correspond très probablement à la formule :



On n'a pas réussi à saponifier cet éther au moyen du chlorure d'aluminium.

Oxy-2-nitro-4'-méthyl-5-benzophénone et son éther méthylique. En faisant réagir le chlorure d'aluminium sur le chlorure de p.-nitrobenzoyle et l'éther méthylique du p.-crésol en présence de sulfure de carbone, on obtient les deux composés ci-dessus indiqués ; le premier, sol. dans les alcalis, a déjà été décrit par Auwers et Betteridge avec F. 142-143°, le second (éther méthylique) insoluble dans les alcalis est en feuillets brillants, jaune d'or. F. 101-102°. En réduisant ces deux combinaisons par le sulfure d'ammonium en suivant les indications des auteurs, on obtient les dérivés aminés correspondants ; l'*amino-oxycétone* crist. dans l'acide acétique étendu en feuillets, F. 137°, et son *éther méthylique* en petites aig., F. 152°.

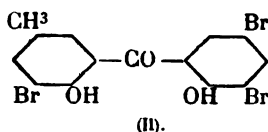
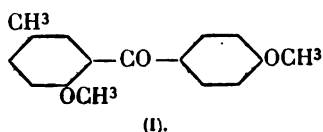
Dioxy-2.4'-méthyl-5-benzophénone et son éther méthylique (2). On a transformé l'éther méthylique de F. 152° en éther méthylique de la dioxyméthylbenzophénone par décomposition de son dérivé diazoïque. Le nouveau composé cristallise dans le benzène en feuillets brillants, F. 160°, facilement sol. dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique crist., modérément sol. dans le benzène, difficile-

ment sol. dans la ligroïne. Cet éther se distingue de son isomère qui a été décrit plus haut avec F. 108-109°, non seulement par F. plus élevé, mais par le fait qu'il est facilement saponifiable; il donne alors d'une manière nette le *dérivé dioxy.* correspondant à ces deux éthers. Ce produit crist. dans le benzène en aig. fines et jaunâtres, F. 150-151°.

On obtient le même composé en décomposant le dérivé diazoïque de l'amino-oxycétone de F. 137°.

Contrairement à l'éther de F. 108-109°, la *dioxycétone* fournit en sol. acétique un *dérivé tribromé*, qui est en aig. jaunes, F. 211,5-212°,5.

Les auteurs se sont occupés aussi de la cétone (I)



(*Bull.*, (3), t. 32, p. 727). Sans l'isoler à l'état pur, les auteurs ont soumis à l'action du chlorure d'aluminium à 100° le produit brut de la réaction; afin d'examiner si la substance soluble dans les alcalis qui prend naissance, est constituée par le phénol bivalent libre ou par un éther monométhyllique; les auteurs l'ont traitée également, sans purification préalable, par le brome en solution acétique. Ils ont obtenu un *dérivé tribromé* en cristaux jaunes fondant après s'être ramollis à 190°. Ce dérivé doit correspondre à la formule (II).

F. REVERDIN.

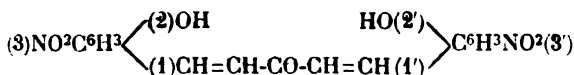
Sur les dinitro-et dibromedioxy-2.2'-dibenzylidène-acétones;
R. FABINYI et T. SZÉKI (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3455-3461; 28.9. 1907). — Divers auteurs (*Bull.*, (3), t. 6, p. 701, et t. 20, p. 523) ont étudié l'action de l'acide sulfurique concentré sur quelques combinaisons qui correspondent aux formules suivantes :



et ont indiqué quelles sont les raisons qui rendent leur étude désirable.

Les auteurs du présent mémoire ont trouvé intéressant d'étudier l'influence des groupes « nitro » et des atomes de brome placés dans le noyau, sur le caractère de matière colorante des combinaisons qui renferment le chromophore : $C=C-CO-C=C$, qui sont symétriques et dans lesquelles deux atomes d'hydrogène placés en « ortho » dans les deux noyaux sont remplacés par des hydroxyles.

Ils ont donc préparé et étudié les composés suivants : *dinitro-3.3'-dioxy-2.2'-dibenzylidène-acétone*



préparée en faisant réagir la lessive de soude sur une solution alcoolique de m. (v.) nitrosalicylaldéhyde et d'acétone; elle se dépose peu à peu sous la forme d'un sel de soude qu'on décompose par l'acide carbonique. Elle cristallise dans l'alcool en aig. fines, jaune pâle, F. 231-232°, et donne avec l'acide sulfurique concentré une coloration rouge-jaune foncé qui disparaît par addition d'eau. Son *dérivé diacétylé* est en crist. jaune clair, qui fondent mal et se décomposent vers 228-230°; son *dérivé dibenzoylé* est en petits crist. microscopiques, F. 235-238° avec décomposition.

La *dinitro-5.5'-dioxy-2.2'-dibenzylidène-acétone*, préparée de la même manière en partant de la m. (a) nitrosalicylaldéhyde, est en crist. jaune citron, F. 212-214°. Son *dérivé diacétylé* fond à 203°.

Les auteurs ont en outre préparé par nitration de la dioxy-2.2'-dibenzylidène-acétone, en opérant à froid, un troisième dérivé dinitré qui est selon toute probabilité la *dinitro-4.4'-dioxy-2.2'-dibenzylidène-acétone*, très petites aig. F. vers 204° en se décomposant; elle se dissout en rouge orange dans l'acide sulfurique conc. et en rouge cerise dans les alcalis. Son *sel de sodium* est rouge foncé. Son *dérivé diacétylé* est en feuillet fins, F. 196° avec décomposition; si l'on nitre à chaud, en suivant certaines conditions indiquées par l'auteur, il se forme un *dérivé tétranitré*, qui se dissout dans l'acide sulfurique conc. en orange pâle; il commence, lorsqu'on le chauffe, à se colorer vers 240° en brun jaune pour devenir complètement brun noir à 260°; les cristaux secs se colorent légèrement en vert à la lumière du jour.

La *dibromo-5.5'-dioxy-2.2'-dibenzylidène-acétone*, préparée en partant de la bromo-5-salicylaldéhyde, est en petits crist. jaunes, F. vers 188°; elle est sol. dans la lessive de soude étendue en rouge: l'acide sulfurique conc. colore les cristaux en violet rouge et les dissout avec une coloration rouge cerise; la lessive de soude les colore en violet bleu. Son *dérivé diacétylé* est en petites aig. jaunes, F. 187-190°; son *dérivé diméthylé*, préparé avec l'iodure de méthyle, est en feuillets jaunes, F. 137°; le *dérivé diéthylé* correspondant fond à 131° et le *dérivé dibenzoylé* à 221° en se décomposant.

Les auteurs ont préparé, il y a quelques années déjà, quelques autres dérivés de la dioxy-2.2'-dibenzylidène-acétone qu'ils décrivent par la même occasion.

Ce sont : la *diacétoxy-2.2'-dibenzylidène-acétone* qui crist. dans l'acide acétique crist. en aig. jaune pâle, F. 128°; le *dérivé diméthylé* correspondant, feuillets jaunes, F. 124°; le *dérivé diéthylé*, feuillets brillants jaunes, F. 89°, et le *dérivé dibenzoylé*, crist. blanc jaunâtre, F. 135°.

F. REVERDIN.

Sur la thiophénol-S-chlorophosphine et ses dérivés ; A. MICHAELIS et G. L. LINKE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3419-3425; 28.9. 1907). — Parmi les diverses chlorophosphines et les oxychlorophosphines théoriquement possibles, les S-chlorophosphines (voir la nomenclature de Michaelis : *Bull.*, (3), t. 18, p. 448) R.S.PCl² et R.S.POCl² sont les moins connues; on ne connaît en effet que deux dérivés de la dernière classe, l'oxyde de trithiophénol-S-phosphine (C⁶H⁵.S)³PO et le sulfure correspondant qui ont été obtenus par Autenrieth et Hildebrandt.

Les auteurs décrivent les composés suivants qu'ils ont soumis à une étude approfondie.

Thiophénol-S-chlorophosphine C⁶H⁵.S.PCl². — On la prépare en chauffant du thiophénol avec du trichlorure de phosphore dans un ballon soudé à un réfrigérant ascendant. Elle se présente après purification sous la forme d'un liquide clair et un peu épais, Eb. 125° sous 10 mm. P, D=1.2560 à 15°. Elle fume à l'air et possède une odeur désagréable; elle se transforme lorsqu'on l'abandonne à l'air en thiophénol-S-phosphine tertiaire et acide phosphoreux. Avec l'eau, elle fournit du thiophénol, de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux.

Chauffée pendant 5 heures en tube scellé à 120° (mais pas plus haut !) elle se transforme en *thiophénol-S.-sulfochlorophosphine* C⁶H⁵.S.PSCl², liq. incol., épais, doué d'une odeur aromatique. Eb. = 168-170° sous 16 mm. P. Dans la préparation de la thiophénol-S-chlorophosphine, il se forme toujours comme produit secondaire de la *trithiophénol-S-phosphine* (C⁶H⁵.S)³P. On l'obtient aussi en faisant réagir le trichlorure de phosphore (1 mol.) sur le thiophénol (3 mol.) ou la thiophénol-S-chlorophosphine (2 mol.) sur le thiophénol (2 mol.) à 150° au réfrigérant ascendant.

Ce composé crist. dans l'éther en crist. monocliniques; F. 76-77°, il se dissout facilement dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone. Il est rapidement décomposé lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique conc. Il forme facilement un oxyde,

un sélénure ou un sulfure, tandis qu'il n'additionne pas les halogènes. Le chlore le transforme en trichlorure de phosphore et disulfure de phényle.

L'oxyde de trithiophénol-*S*-phosphine ($C^6H^5.S$) $_3$ PO s'obtient en faisant réagir sur la phosphine correspondante du peroxyde d'hydrogène à 30 0/0 ou d'une manière moins nette par l'action du permanganate de potasse sur la solution acétique de la phosphine.

Cet oxyde est en beaux crist. transparents, fortement réfringents, appartenant au système monoclinique, F. 115°.

Le sulfure de trithiophénol-*S*-phosphine ($C^6H^5.S$) $_3$ PS s'obtient très facilement en dissolvant les quantités théoriques de phosphine tertiaire et de soufre dans une petite quantité de sulfure de carbone et chauffant pendant 6 heures cette dissolution en tube scellé à 120°. Ce sulfure cristallise en feuillets, F. 86°. Il se forme aussi par l'action du sulfochlorure de phosphore sur le thiophénol-sodium en suspension dans l'éther ou dans le benzène ou en chauffant en tube scellé à 120-180°, le sulfochlorure de phosphore avec le thiophénol. Il avait déjà été préparé par Schwarze ainsi que par Autenrieth et Hildebrandt; la méthode de ces derniers consistait à agiter une solution alcaline de thiophénol avec le sulfochlorure.

Le sélénure ($C^6H^5.S$) $_3$ PSe enfin est en feuillets monocliniques, F. 95°; il se colore en brun rouge à l'air.

Il ressort de ces recherches que l'action du trichlorure de phosphore sur le thiophénol donne lieu, suivant les conditions, à la formation d'une chlorophosphine primaire ou d'une *S*-phosphine tertiaire, tandis qu'on ne peut pas isoler de chlorophosphine secondaire. La *S*-phosphine tertiaire se comporte à beaucoup d'égards, comme une phosphine ordinaire ou une *C*-phosphine.

F. REVERDIN.

Sur de nouveaux dérivés de l'antraquinone; E. LAUBE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3562-3567; 28.9.1907). — L'auteur s'est occupé de la condensation des dérivés halogénés du benzène avec les amino-antraquinones.

Lorsqu'on fait réagir à l'ébullition pendant 12 heures le *p*-dibromobenzène sur l'amino-1-antraquinone en présence de carbonate de potassium et d'une petite quantité de cuivre et en solution dans le nitrobenzène, il se forme de la *p*-bromanilino-antraquinone $C^{20}H^{12}O^2NBr$ qui purifiée, cristallise dans l'alcool et fond à 308°, et en même temps en quantité sensiblement égale, si l'on emploie dans la réaction des quantités qui correspondent à 2 mol. de *p*-dibromobenzène et 3 mol. d'amino-antraquinone, la *dianthra-*

quinonyl-p-phénylène-diamine ou *p-phénylène-1-bisamino-anthraquinone* ; cette dernière fond au-dessus de 320° . Le premier de ces composés est facilement sol. dans le chloroforme et le nitrobenzène ; il se présente sous la forme d'une poudre rouge foncé, sol. en vert dans l'acide sulfurique conc. ; cette sol. devient olive sale, puis brune si on la chauffe.

Le second est sol. dans le chloroforme, le nitrobenzène et l'aniline en violet foncé, sol. dans l'acide sulfurique conc. en olive sale, virant au brun lorsqu'on chauffe.

Les produits correspondants obtenus en partant de l'amino-2-anthraquinone sont la *p-bromanilino-2-anthraquinone* qui est en crist. rouge écarlate, F. 242° , sol. dans l'acide sulfurique conc. en bleu et la *dianthraquinonyl-2-p-phénylène-diamine*, poudre brun foncé, qui est complètement insol. dans l'alcool, le benzène, etc., sol. dans le chloroforme et le nitrobenzène en rouge foncé, dans l'acide sulfurique conc. en bleu verdâtre et qui fond au-dessus de 300° .

Avec M. J. Hermann, l'auteur a étudié en outre la condensation de l'iodo-1-anthraquinone avec le carbazol et avec la diphenylamine.

L'*iodo-1-anthraquinone* qui a servi pour ces recherches a été préparée en décomposant le dérivé diazoïque de l'amino-anthraquinone par l'iodure de potassium. Ce dérivé crist. dans l'acide acétique crist., F. 177° .

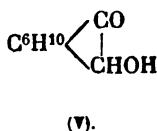
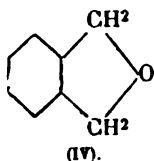
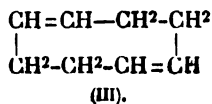
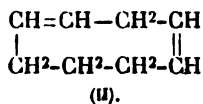
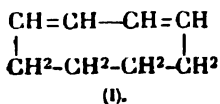
Chauffé à l'ébullition avec le carbazol en sol. dans le nitrobenzène en présence d'acétate de cuivre, il fournit le *N-anthraquinonyl-carbazol* ou *diphénylamino-1-anthraquinone* $C^{26}H^{15}NO^2$ sous la forme, après purification et cristallisations répétées dans le benzène, de jolis crist. rouge rubis, F. $252-254^{\circ}$.

Ce dérivé est sol. dans l'alcool bouillant, très facilement sol. dans l'acide acétique crist., le benzène, etc., en rouge, dans l'acide sulfurique conc. en vert émeraude, passant peu à peu au vert olive et au brun si l'on chauffe.

En chauffant l'iodo-1-anthraquinone avec de la diphenylamine et de l'acétate de cuivre, pendant 8 heures au bain d'huile à 250° , la réaction se passe d'une manière moins nette qu'avec le carbazol, mais il se forme cependant de la *diphénylamino-1-anthraquinone* $C^{26}H^{17}O^2N$ que l'on obtient sous la forme d'une poudre rouge noir, se dissolvant dans l'acide sulfurique conc. en vert olive. Ce composé est très facilement sol. dans le benzène, le chloroforme et la pyridine avec une coloration rouge ; il est insol. dans l'alcool et très difficilement sol. dans l'acide acétique crist. F. REVERDIN.

Recherches dans la série du cyclo-octane ; Richard WILLSTAETTER et Hans VERAGUTH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 957 ; 9.8.1907).

— De nouvelles recherches sur le cyclo-octadiène ont conduit les auteurs à deux nouveaux carbures C^8H^{12} et au cyclo-octane. Le cyclo-octadiène fixe l'acide bromhydrique en donnant un dibromhydrate. Si, partant de ce dibromhydrate on en élimine les deux molécules d'acide bromhydrique par action de la potasse ou de la quinoléine, on obtient un cyclo-octadiène bouillant à $143-144^\circ$. Tandis que le premier cyclo-octadiène est très instable et se polymérise avec explosion, le nouveau carbure est au contraire très stable et ne se polymérise ni sous l'influence du temps, ni par ébullition. De même, tandis que le premier carbure possède une odeur pénétrante et désagréable, rappelant celle de l'hydrogène phosphoré, le second présente une odeur douce et agréable, rappelant celle du tropilidène. Au point de vue de l'action de l'acide bromhydrique, les deux carbures se comportent de la même manière. Les auteurs pensent que le cyclo-octadiène instable répond à la constitution I, tandis que l'isomère stable pourrait posséder l'une des constitutions II ou III.



Le second diène pourrait d'ailleurs encore être un mélange de deux carbures à propriétés très voisines. L'isomère instable est désigné par la lettre α et l'isomère stable, par la lettre β . Le cyclo-octadiène peut être transformé très facilement par la méthode de Sabatier et Senderens en cyclo-octane. Ce carbure bout entre 145 et 148° , il est stable vis-à-vis du permanganate de potasse et son oxydation nitrique donne abondamment de l'acide subérique en même temps qu'une petite quantité d'un autre acide qui est peut-être l'acide méthyladipique. La formation d'acide subérique démontre bien, en tous cas, que le carbure renferme la chaîne fermée en C^8 . Cette chaîne ne semble donc montrer aucune instabilité spéciale. Le cyclo-octane a d'ailleurs pu être isolé sous forme solide

Si on chauffe le dibromhydrate du cyclo-octadiène avec de la quinoléine à 200°, il se forme du β -cyclo-octadiène, mais si la température est plus élevée, il y a formation de produits à point d'ébullition supérieur, parmi lesquels le naphthalène. La formation du naphthalène a été également observée dans l'action de la quinoléine sur le bromure d'o-xylylène, tandis que la potasse réagit sur ce dernier en donnant l'oxyde IV.

L'action de l'acide bromhydrique sur le cyclo-octadiène donne outre le dibromhydrate (5 p.), un monobromhydrate (1 p.). Ce dernier, chauffé avec de la quinoléine à 150-180°, donne un nouvel isomère du cyclo-octadiène, bouillant à 138-139°, ne renfermant qu'une seule liaison éthylique et possédant par conséquent une chaîne doublement cyclique. Ce carbure, traité par l'acide bromhydrique régénère le monobromhydrate primitif, et les auteurs lui ont donné le nom de bicyclo-octène. D'après les auteurs, la liaison pontale ne se serait pas produite par suite de l'élimination d'acide bromhydrique, mais préexisterait dans le cyclo-octadiène obtenu en distillant l'hydrate de des-triméthylgranatanine-ammonium.

Par oxydation permanganique ménagée, le bicyclo-octène donne une cétone-alcool V qui, oxydée à son tour par l'acide chromique, fournit un acide différent des deux acides hexahydrophthaliques. Le bicyclo-octène établit le lien entre les cyclo-octadiènes et le tricyclo-octane, son existence prouve que, dans la chaîne renfermant 8 atomes de carbone, la transformation d'une liaison éthylique en une liaison pontale est un phénomène possible.

Partie expérimentale. — La séparation de la des-diméthylgranatanine et de la méthylgranatanine s'effectue en traitant le mélange par l'iodure de méthyle en milieu alcoolique. La méthylgranatanine se précipite sous forme d'iodométhylate, à l'état pur et presque intégralement. L'iodométhylate de la des-diméthylgranatanine reste au contraire en solution. — *α -Cyclo-octadiène.* On l'obtient par distillation de l'hydrate d'ammonium correspondant à l'iodométhylate de la des-diméthylgranatanine. Il donne avec le brome un produit d'addition liquide. — *Bromhydrate du bicyclo-octène (bromobicyclo-octane).* Se forme, en même temps que le dibromhydrate du cyclo-octadiène quand on traite l' α -cyclo-octadiène par l'acide bromhydrique acétique à -10° . Liquide incolore, assez visqueux, à odeur douce, bouillant à 93° sous 15 mm. $D_4^{20} = 1,330$. Très sol. dans les alcools méthylique et éthylique, miscible à l'éther, l'acétone, le chloroforme, l'éther de pétrole et le sulfure de carbone. Se colore à l'air en donnant des produits résineux noirs. — Dibromhydrate du β -cyclo-octadiène (dibromocyclo-octane).

S'obtient par fixation de l'acide bromhydrique sur l' α - ou le β -cyclo-octadiène. Liquide incolore, épais, à odeur douce, bouillant à 150-151° sous 12,5 mm., miscible à l'éther, au chloroforme, à l'acétone, à l'éther de pétrole et à l'acide acétique. $D_4^0 = 1,662$. Se colore à l'air en rose, puis en bleu, et devient fluorescent. — *β -Cyclo-octadiène*. — Incolore, facilement volatil et réfringent. $D = 0,887$. Donne avec l'acide sulfurique concentré une coloration orangée intense. Réduit énergiquement le permanganate et fixe instantanément le brome. *Tétrabromocyclo-octane*. Prend naissance par action du brome sur le dibromhydrate en présence d'iode ou de fer. Le produit brut est liquide, mais en refroidissant sa solution le dérivé tétrabromé cristallise. Cristallise dans l'éther en prismes fondant à 132°,5. Soluble dans 10 à 12 p. d'alc. chaud, peu sol. dans l'alc. froid, assez sol. dans l'éther, facilement sol. dans l'éther acétique, très sol. dans le sulfure de carbone. Le tétrabromure est stable vis-à-vis du permanganate.

L'oxyde d'o-xylylène constitue un liquide incolore, réfringent, à forte odeur d'amande amère, il bout à 192°. $D = 1,098$, volatil avec la vapeur d'eau, transformé partiellement par le sodium métallique en sel de l'acide o-toluique.

Bicyclo-octène. Liquide réfringent, facilement volatil, à odeur de tropilidène, bouillant à 137°,5-139°. $D_4^0 = 0,9097$. Donne avec l'acide sulfurique concentré une faible coloration jaune. L'oxydation permanganique en solution acétonique fournit une cétone-alcool (V) cristallisant dans l'éther en longues aiguilles qui fondent à 65-65°, 5. Très sol. dans l'eau, mais la solution faite avec un produit conservé longtemps dans un dessiccateur n'est plus limpide. Réduit le nitrate d'argent ammoniacal à chaud et donne une semicarbazone cristallisant en prismes se décomposant à 251°, peu sol. dans l'eau chaude et presque insol. dans l'alcool. *Cyclo-octane*. Ce carbure fond à 11°,5 et bout à 145°,3-148°. $D_4^0 = 0,849-0,850$. $D_4^{20} = 0,833-0,835$.

E. BLAISE.

Huile essentielle du Thuyaplicata ; W. C. BLASDALE (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 539-541 ; 4.1907). — Cette huile, extraite des feuilles, a une odeur pénétrante analogue aux terpènes ; constantes physiques : Ebull. = 150 à 225°, $d_{15} = 0,8997$, $n = 1,4575$, α dans tube de 100 mm. = + 1°,45'.

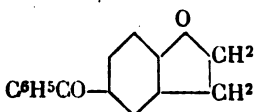
La portion principale passe de 198 à 200° ; constantes physiques : $d_{15} = 0,9142$, $n = 1,4532$, α dans tube de 100 mm. = - 52'. Ces caractères se rapprochent beaucoup de ceux de la thuyone. L'huile étudiée est probablement un mélange de deux modifica-

tions optiquement actives, qui n'ont pas pu cependant être séparées par distillation.

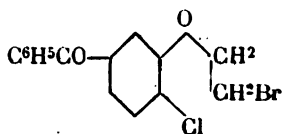
L'auteur a extrait du bois un produit cristallisé blanc, fondant à 80°, de formule $C^{10}H^{12}O^2$.

O. BOUDOUARD.

Synthèses de leuco-coumarane-cétones ; St von KOSTANECKI, V. LAMPE et Ch. MARSCHALK (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3660-3669; 28.9.1907). — Le *p*.-benzoyl-coumarane (form. I)



I.



II.

présente un intérêt particulier en ce sens que son dérivé « leuco » peut être la substance mère de la catéchine; dans le but de faire la synthèse de cette combinaison les auteurs ont déjà préparé l'*o*-chloro-*p*.-benzoylphénol et ils ont maintenant essayé d'obtenir au moyen du bromure d'éthylène l'*éther brométhylque de l'o-chloro-p-benzoylphénol* (form. II), qui doit pouvoir se transformer en *p*.-benzoyl-coumarane par la réaction de Würtz.

Ils l'ont en effet obtenu en chauffant pendant 12 heures au réfrigérant ascendant l'*o*-chloro-*p*.-benzoylphénol avec de l'alcoolate de sodium et du bromure d'éthylène.

Cet éther crist. dans l'alcool en petits feuillets blancs, F. 79-80°. Il se forme en même temps dans cette réaction de l'*éther phénylique o-chloro-p-benzoylé de l'éthylène-glycol*, petites aig. blanches, F. 224-226°.

La réaction de Würtz n'ayant pas pu se produire avec le dérivé chloré ci-dessus les auteurs ont essayé encore de la réaliser, sans succès du reste, avec les dérivés bromés qui réagissent en général mieux, comme on le sait.

Ils ont dans ce but fait réagir le bromure d'éthylène sur l'*o*.-bromo-*p*.-benzoylphénol que l'on obtient lui-même par l'action du chlorure de benzoyle sur l'*o*-bromophénol du commerce en présence de perchlorure de fer sublimé, ou préférablement en bromant le *p*.-benzoylphénol en solution acétique. Il crist. en aig. blanches, F. 180-181°. L'*o*.-*o'*-dibromo-*p*.-benzoylphénol qui prend en même temps naissance dans cette réaction est en prismes blancs, épais, F. 152-153°.

En faisant réagir le bromure d'éthylène sur l'*o*.-bromo-*p*.-benzoylphénol on obtient l'*éther bromo-éthylque de l'o-bromo-p-ben-*

zoylphénol en feuillets blancs, F. 96-97°, ainsi qu'en plus petite quantité l'*éther phénylique o-bromo-p-benzoylé de l'éthylène-glycol*, aig. blanches, F. 229-230°.

Les dérivés correspondants de l'o.-o'.dibromo-p-benzoylphénol fondent à 106-107° et à 217-218°; ni les uns ni les autres de ces dérivés ne réagissent dans le sens désiré lorsqu'on les soumet à la réaction de Würtz.

Les auteurs ont alors essayé, mais sans arriver non plus au but désiré, de soumettre à la réaction de Friedel et Crafts l'*éther brométhylque du p.-benzoylphénol*. Cet éther se forme comme produit principal lorsqu'on fait réagir le bromure d'éthylène sur le p.-benzoylphénol; il crist. dans l'alcool en prismes épais, F. 72°. Comme produit secondaire, cette réaction donne naissance à l'*éther phénylique p-benzoylé de l'éthylène-glycol*, lequel est en feuillets blancs, F. 195°.

Les auteurs se sont alors occupés d'étudier l'action des chlorures d'acides aromatiques sur le coumarane. Si les suppositions que font les auteurs à ce sujet sont exactes, les cétones leuco-coumaraniques qui vont être décrites seraient les premières catéchines synthétiques.

En faisant réagir le chlorure d'aluminium sur un mélange de coumarane et de chlorure de benzoyle recouvert de sulfure de carbone et en laissant après avoir agité, le tout en réaction pendant 48 heures, puis traitant par la vapeur d'eau, après avoir décomposé la combinaison de l'aluminium en y introduisant des morceaux de glace, on obtient un produit qui crist. dans la ligroïne et fond à 44°. L'acide sulfurique conc. le colore en orange et le dissout en jaune; ce produit serait constitué par le *p.-benzoylcoumarane* $C^{15}H^{12}O^2$.

Sa sol. alcoolique réduite à l'ébullition par la poudre de zinc en présence d'alcali donne le dérivé « leuco » qui d'après les prévisions des auteurs serait la substance mère de la catéchine.

Le *p.-vératroyl-coumarane* préparé d'une manière analogue en partant du chlorure de vératroyle, est en prismes courts et épais, F. 136-137°; il se comporte vis à vis de l'acide sulfurique conc. de la même manière que le dérivé benzoylé. Le « leuco » correspondant fond à 97-98° et se dissout dans l'acide sulfurique conc. en rouge fuchsine.

Le *p.-triméthylgalloyl-coumarane* crist. dans l'alcool en aig., F. 110-111° que l'acide sulfurique colore en orange et dissout en

jaune. Son dérivé « *leuco* » est en feuillets blancs, F. 108-109°, sol. en rouge dans l'acide sulfurique conc.

Si la supposition des auteurs que le couramane réagit dans les expériences ci-dessus comme un éther phénolique est exacte, on devait aussi obtenir avec le *chromane* des cétones analogues.

En faisant réagir le chlorure de vératroyle sur le chromane on obtient en effet le *vératroyl-2-chromane* sous la forme de jolies aig. blanches, F. 103-104°, que l'acide sulfurique conc. dissout en jaune avec légère fluorescence verdâtre. Son « dérivé *leuco* » qui est en prismes courts et épais, bien formés, fond à 115-116° et se dissout dans l'acide sulfurique conc. en rouge fuchsine.

F. REVERDIN.

Nouvelles synthèses dans le groupe de la flavone; St. von KOSTANECKI (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3669-3677; 28.9.1907). — En étudiant le groupe de la flavone il a été préparé un certain nombre de matières colorantes de la flavone renfermant le résidu de l'ald. cuminique et que l'auteur décrit dans ce mémoire.

L'*oxy-2-isopropyl-4'-flavone* a été étudiée par M. Kolker qui a fait d'abord réagir sur une solution alcoolique de l'éther monométhyllique de la quinacétophénone et d'ald. cuminique une lessive chaude de soude à 50 0/0. Le composé obtenu est en jolis feuillets, F. 90°; la lessive de soude alcoolique le dissout en rouge et l'acide sulfurique en orange. En bromant la *méthoxy-2-isopropyl-4'-flavanone*, on obtient le dérivé α -bromé correspondant qui est en aig. blanches, F. 125-127°. De même que toutes les α -bromoflavanones cette substance élimine facilement une molécule d'acide bromhydrique si l'on ajoute de la lessive de potasse concentrée à sa solution alcoolique chaude; la *méthoxy-2-isopropyl-4'-flavanone* qui en résulte est en feuillets blancs, f. vers 135°; l'acide sulfurique conc. la dissout avec une fluorescence intense vert clair. En la faisant bouillir avec de l'acide iodhydrique fort, elle est déméthylée et fournit l'*oxy-2-isopropyl-4'-flavone* qui est en aig. jaune pâle, F. 182-183°. Sa sol. dans l'acide sulfurique est jaune avec fluorescence vert-bleu.

L'*oxy-3-isopropyl-4'-flavonol* a été étudié par M. Tobler. De même que la benzaldéhyde, l'ald. cuminique peut aussi être condensée avec le péonol; il se forme alors l'*oxy-2'-méthoxy-4'-isopropyl-4'-chalkone* qui crist. dans l'alcool en feuillets jaunes, F. 104°, et se dissout dans l'acide sulfurique en jaune. La *méthoxy-3-isopropyl-4'-flavanone* qui se forme par l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur la solution alcoolique du composé précédent

crist. dans l'alcool en prismes incolores, F. 75°. En faisant réagir sur ce composé le nitrite d'amyle en présence d'acide chlorhydrique il se forme l'*α-isonitrosométhoxy-3-isopropyl-4'-flavanone* qui élimine facilement de l'hydroxylamine pour donner le *méthoxy-3-isopropyl-4'-flavonol*, feuillants brillants, jaune pâle, F. 201°, qui se dissolvent dans l'acide sulfurique conc. avec une fluorescence intense bleu-vert. Son *dérivé acétylé* fond à 163-164°.

Le produit ci-dessus bouilli avec l'acide iodhydrique conc. donne l'*oxy-3'-isopropyl-4-flavonol*, qui crist. dans l'alcool en feuilletts presque incolores, F. 243°, se dissout dans la lessive de soude étendue en jaune vert avec fluorescence verdâtre; ce composé se fixe sur mordant d'alumine en jaune pâle; sa solution sulfurique est colorée en jaune vert faible avec forte fluorescence bleuâtre; son *dérivé diacétylé* $C^{15}H^{17}O^2(C^3H^7)(OCOCH^3)_2$ est en aig. blanches, F. 124°.

Le *dioxy-3.4-isopropyl-4'-flavonol* a été étudié par M. Rabino-witsch. Sa préparation, en partant de l'éther diméthylque de la gallacétophénone et de l'ald. cuminique, est analogue à celle du *dérivé précédent*; nous nous contenterons donc de donner les caractères des divers composés obtenus dans cette préparation.

L'*oxy-2'-diméthoxy-3'.4'-isopropyl-4-chalkone* est en feuilletts jaunes, F. vers 114°, sol. dans l'acide sulfurique conc. en orange.

La *diméthoxy-3.4-isopropyl-4'-flavanone* est en crist. blancs, F. 92°; son *dérivé α-isonitrosé* est en crist. blancs, F. 173° en se décomposant; il est facilement sol. dans la lessive de soude étendue en jaune pâle; il teint le mordant de cobalt en jaune.

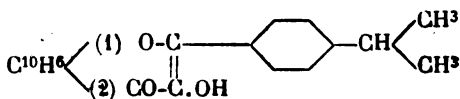
Le *diméthoxy-3.4-isopropyl-4'-flavonol* est en aig. jaune pâle, F. 162°; il teint le mordant d'alumine en jaune pâle, se dissout en jaune verdâtre dans l'acide sulfurique conc. Son *dérivé acétylé* est en aig., F. 152°.

Le *dioxy-3.4-isopropyl-4'-flavonol* est en feuilletts argentés, F. 265°, facilement sol. dans la lessive de soude étendue en orange. Il se fixe fortement, grâce à ses 2 hydroxyles en positions ortho, sur les mordants. Son *dérivé acétylé* est en aig. blanches, F. 152°.

L'*isopropyl-4'-α-naphtoflavonol* a été étudié par M. Stenzel.

On a d'abord préparé le *cuminyldène-acétyl-2-naphtol-1* en condensant l'acétyl-2-naphtol-1 avec l'ald. cuminique. Ce produit crist. dans l'alcool en prismes rouge orange, F. 98°, que l'acide sulfurique dissout en rouge. Son *dérivé acétylé* en prismes jaune pâle fond à 88-89°. Il a été ensuite transformé en *isopropyl-4'-α-naphtoflavanone*, crist. incolores, F. 134-135°, puis en *isopropyl-4'-α-*

naphthoflavonol par la méthode habituelle. Ce dérivé correspond à la formule :



il est en aig. jaune pâle, F. 211-212°. L'acide sulfurique conc. le colore en orange et le dissout en jaune avec une forte fluorescence vert clair. Sa sol. alcoolique donne par addition de lessive de soude un sel de sodium jaune intense.

Le flavonol ci-dessus se fixe mal sur mordants à cause de sa difficile solubilité; cependant on a pu obtenir sur mordant d'alumine une teinture jaune clair.

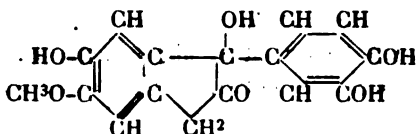
Son dérivé acétylé est en aig. blanches et volumineuses, F. 157°.

F. REVERDIN.

Etude chimique de l'Eriodictyon glutinosum; G. MOSSLER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1029-1040; 25.9.1907). — Dans un mémoire antérieur (*Ann. Chem.*, t. 351, p. 233; *Voy.* aussi p. 175) l'auteur a décrit un composé $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^6$ appelé *ériodictyonone*, extrait de l'*ériodictyon*, et il a montré que ce composé renferme 4 groupes OH. Sa formule s'écrit alors $\text{C}^{15}\text{H}^7(\text{OCH}^3)(\text{OH})^4\text{O}$, car on y a décelé la prés. d'un méthoxyle. Le dérivé tétracétylé dissous dans l'éther acétique réagit avec le brome; il n'y a pas addition mais bien substitution; il n'y a donc pas de double liaison dans la molécule. La phénylhydrazine en sol. acétique alcoolique fournit une *hydrazone* f. à 184-186°. La fusion alcaline et l'oxydation ne conduisent qu'à des corps résineux, le dédoublement par HCl en tube scellé à 120° fournit un produit à odeur de phénol. Par distillation dans le vide il passe une huile éb. 205-210° sous 20 mm. qui cristallise; ces cristaux f. à 103°, et leur compos. correspond à celle de la pyrocatechine; les eaux-mères d'où se sont déposés les cristaux ont une compos. voisine de celle de l'homopyrocatechine. Comme on a déjà montré antérieurement que parmi les produits de déc. on trouve de l'éther méthylque de l'homopyrocatechine, il est vraisemblable que l'homopyrocatechine elle-même provient de la déméthylation de cet éther.

La méthylation de l'*ériodictyonone* par le diazométhane n'introduit d'abord qu'un seul nouveau groupe méthoxyle : le *dérivé méthylé* crist. en prismes f. à 160°; par une action prolongée on obtient l'*éther tétraméthylé* f. à 162°. La fusion alcaline de cet éther n'a donné que de l'acide protocatéchine. Parmi les consti-

tations possibles qui s'accorderaient avec ces propriétés chimiques, l'auteur cite :



Il pourrait y avoir d'autres formules différant légèrement de la précédente et que l'auteur envisage également. A. WAHL.

Sur l'o et le p.-nitro- α' -méthyl- α -stilbazol ; F. B. AHRENS et A. LUTHER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3400-3406; 28.9.1907). — Les auteurs ont préparé l'o.-nitro- α' -méthyl- α -stilbazol $C^{14}H^{12}N^2O^3$ en chauffant en tube scellé, pendant 10 heures à 180-190°, l' α - α' -lutidine avec de l'o.-nitrobenzaldéhyde et une petite quantité de chlorure de zinc fraîchement fondu. Ce composé se présente après purification, sous la forme d'aig. fines, jaune pâle, F. 55-57°. Il est presque insol. dans l'eau, facilement sol. dans l'alcool, l'éther et le benzène; il distille dans le vide sans décomposition.

Son *chlorhydrate* est en aig. fines et soyeuses, qui fondent en se décomposant vers 235 à 275°. Son *nitrate* est en aig. soyeuses jaune pâle, F. 148-149°; son *picrate* se ramollit à 210° pour fondre en brunissant à 227-228°. Les auteurs décrivent encore les sels suivants qu'ils ont analysés : *iodhydrate*, *bromhydrate*, *sels doubles de mercure*, *d'or*, *de platine*, *d'étain*, *de zinc* et *de baryum*, *sulfate acide*.

Le p.-nitro- α' -méthyl- α -stilbazol, préparé en partant de l' α - α' -lutidine et de la p.-nitrobenzaldéhyde, est en longues aig., F. 131-132°. Son *chlorhydrate* est en longues aig. jaunes, F. 221-222°; son *nitrate*, en feuillets clairs, fond à 162-163°; les auteurs en décrivent en outre les sels doubles de *platine*, *d'or* et *de mercure*. En réduisant l'o.-nitro- α' -méthyl- α -stilbazol, on obtient l'o.-amino- α' -méthyl- α -stilbazol, qui se présente sous la forme d'aig. fines, brillantes et jaunes, F. 136-137°. Cette base est à peu près ins. dans l'eau; elle est facilement sol. dans l'alcool, l'éther et le benzène; elle attire l'acide carbonique de l'air. Son *sel double d'étain* est en aig. oranges, F. 278°; son *chlorhydrate*, en feuillets faiblement jaunâtres, fond à 234-235°. Les *sels doubles de mercure* et *de platine* ont aussi été préparés.

Le chlorhydrate de cette base diazoté et copulé en solution alcaline avec le β -naphtol donne un colorant azoïde qui cristallise

dans l'alcool en feuillets rouges, teint la laine et la soie en rouge et fond à 157-158°.

Le *p.-amino- α -méthyl- α -stilbazol* est en aig. brun clair, F. 139-140°. Son *sel double d'étain* est en aig. brunes, F. 188-189°; son *chlorhydrate*, en aig. brun jaune, se décompose à 265°; ses *sels doubles de mercure* et de *platine* sont également décrits. La matière colorante que l'on obtient en copulant le dérivé diazoïque du composé ci-dessus avec le β -naphtol est brun rouge foncé; elle fond à 248-249° et teint la laine, la soie et le coton en rouge.

L'*o.-amino- α -méthyl- α -stilbazol* peut être copulé avec la combinaison diazoïque de l'acide sulfanilique; la matière colorante ainsi obtenue a été scindée en acide sulfanilique et *diamino- α -méthyl- α -stilbazol* $C^{14}H^{16}N^3$, qui cristallise dans l'alcool étendu en longues aig., F. 148-149°. Le *sel double d'étain* de cette diamine fond en se décomposant à 245-246°; son *chlorhydrate* à 249-250°; son *sel double de mercure* est en aig. jaunes, F. 179-180°, et son *sel double de platine* se présente sous la forme d'un ppté floconneux.

Le *dérivé tétrazoïque* de la diamine fournit avec le β -naphtol un colorant rouge clair, qui crist. dans l'alcool en feuillets, F. 180-181°, et avec l'acide β -naphtholdisulfonique (R) une matière colorante rouge brun. L'acide sulfanilique diazoté fournit avec le *p.-amino- α -méthyl- α -stilbazol* un colorant qui teint la soie, la laine et le coton en jaune.

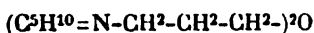
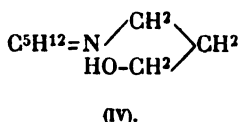
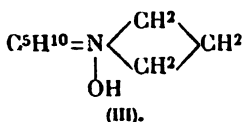
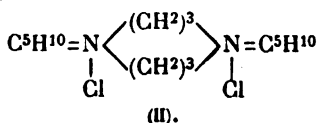
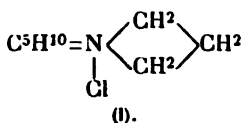
Le diazo de l'acide sulfanilique a aussi été copulé avec le *p.-amino- α -stilbazol*; on a obtenu une matière colorante jaune qui par réduction a donné le *diamino- α -stilbazol*. Cette base est en longues aig. jaunes, F. 126-127°; elle est insol. dans l'eau, facilement sol. dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Son *sel double d'étain* est en longues aig. rouges, F. 240-241°; son *chlorhydrate* est en aig. brillantes rouge jaune, et son *sel double de mercure* en aig. rouges et brillantes.

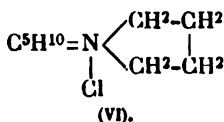
F. REVERDIN.

Sur quelques bases tertiaires et quaternaires dérivées de la pipéridine; S. GABRIEL et J. COLMAN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 424; 9.2.1907). — D'après Hörlein et Kneisel, la base quaternaire qui se forme à partir de la γ -chloropropylpipéridine ne posséderait pas la constitution I que lui ont attribuée Gabriel et Stelzner mais la constitution II. Cette hypothèse est basée sur le fait que l'action de la potasse concentrée sur le chlorure donnerait outre la pipéridine, la *n.-allylpipéridine* et l'éther di-isoallylique de la triméthylènedipipéridine. Or, comme il a été déjà indiqué antérieurement, en répétant l'expérience, les auteurs n'ont pu obtenir

cette dernière base et ils ont constaté que le produit principal de l'action des alcalis sur le chlorure quaternaire était l'éther γ -dipipéridodipropylique $(C^5H^{10}N-CH_2-CH_2-CH_2)_2O$. En outre, il se forme un produit bouillant à 200-300° et qui, rectifié, passe entre 220 et 240°. Ce produit serait constitué par la n.- γ -oxypropyl-pipéridine

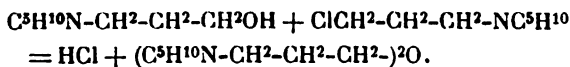


(V).



Par action de la potasse concentrée sur le chlorure de triméthylènepipérylium, il se formerait donc d'abord l'hydrate III qui se transposerait ensuite en oxypropylpipéridine IV. Celle-ci, par anhydri-sation, donnerait enfin l'éther dipipéridodipropylique V.

La synthèse de la base IV a été réalisée en chauffant de la pipéridine avec de la chlorhydrine triméthylénique pendant une heure. On traite ensuite par la potasse et on fractionne la base. La n.- γ -oxypropylpipéridine bout à 225-228° sous 759 mm., elle est miscible à l'eau et lui communique une forte réaction alcaline. Le chlorhydrate se dépose dans l'alc. ou l'acétone sous forme d'une poudre cristalline très hygroscopique qui fond à 151°. Le chloraurate forme des tables hexagonales jaune d'or, il fond à 69-70° et se dissout dans un excès de chlorure d'or. L'oxybase, chauffée pendant 2 h. avec de l'acide chlorhydrique concentré à 150°, se transforme en γ -chloropropylpipéridine. Ainsi, la formation de l'oxybase sans l'action de la potasse étant établie, et, d'autre part le chlorure se transposant à chaud en chloropropylpipéridine, la formation de l'éther dipipéridopropyl. peut être formulée de la manière suivante :



Quant à la formation de ce même éther par action de la chaleur sur l'hydrate de triméthylènepipérylium, elle s'explique en admet-

tant que l'oxybase qui se forme d'abord subit ensuite une déshydratation.

Les auteurs se proposent de rechercher si l'homologue VI peut être préparé et si les différences qui se manifestent entre la γ -chloro- et la γ -bromo-propylpipéridine se manifesteront également entre les δ -halogénobutylpipéridines.

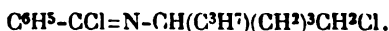
E. BLAISE.

Transformation de la coniine en dichloro- et dibromo-octane. Note préliminaire ; J. von BRAUN et E. SCHMITZ (D. ch. G., t. 39, p. 4365 ; 29.12.1906). — Continuant les recherches sur l'ouverture des bases cycliques par action du perchlorure et du perbromure de phosphore, les auteurs ont appliqué cette réaction à la coniine et à son dérivé benzoylé.

En chauffant la benzoyl-coniine au bain-marie avec du perchlorure de phosphore, on obtient de l'oxychlorure de phosphore et le chlorure $C^6H^5-N-CCl^2-C^6H^5$, mais ce dernier n'est pas transformable en



ou



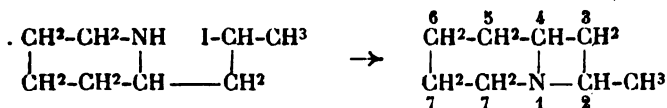
Traité par l'eau, il régénère la benzoylconiine. Si, au contraire, on soumet les produits de la réaction à une distillation très rapide, il se forme du benzonitrile et du dichloro-1.5-octane. Le mélange est séparé par chauffage à 105° avec de l'acide chlorhydrique qui transforme le nitrile en acide. Le carbure dichloré constitue un liquide légèrement coloré, à odeur agréable, bouillant à $105-107^\circ$ sous 16 mm.

En traitant d'une manière analogue la benzoylconiine par le perbromure de phosphore, on obtient le dibromo-octane-1.5, à côté d'une assez grande quantité de produits résineux, et de benzonitrile. Le nitrile est éliminé par chauffage avec de l'acide bromhydrique à 100° . Le dérivé dihalogéné est liquide et bout à $123-129^\circ$ sous 11 mm.

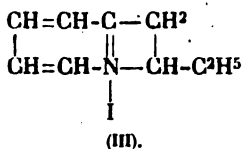
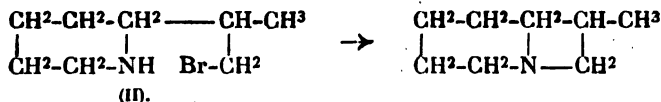
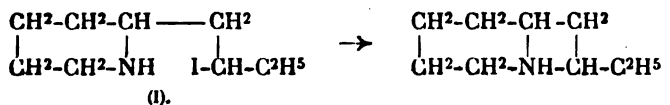
Par chauffage du dichloro-octane avec de la benzylamine au bain-marie, il ne se forme qu'une très petite quantité de benzylconiine. On obtient surtout une base chlorée non distillable. De même, le dibromo-octane fournit par action du cyanure de potassium un produit bromé et azoté, difficilement entraînable par la vapeur d'eau.

E.-E. BLAISE.

Sur l'éthyl-2-conidine et sur quelques bases pipéridiques; Karl LOEFFLER et Philipp PLOECKER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1310; 13.4.07). Des recherches antérieures ont montré que l'iodure de l' α -pipécolylméthylalkine, chauffé avec de la soude, donne une base bicyclique tertiaire saturée, très analogue à l' α -conicéine d'Hofmann :



La même réaction, appliquée aux iodures de l' α -pipécolyléthylalkine et de l' α -lupétidylalkine (I et II) a également conduit à des bases bicycliques. La chaîne octo-atomique commune à ces bases est désignée par les auteurs sous le nom de « conidine ».



L' α -picolyléthylalkine a été préparée en chauffant à 160-170° la picoline avec du propanal et de l'eau, en tube scellé, pendant 18 à 20 h. Par action de l'acide iodhydrique, en présence de phosphore, et à la température de 140°, l'alkine est transformée en l'iodure correspondant. Liquide jaune, mobile, à odeur forte, plus dense que l'eau. Insoluble dans l'eau, facilement sol. dans l'alc. et l'éther. Se transpose lentement à la température ordinaire et rapidement à chaud. Le chloroplatinate cristallise dans l'eau en prismes jaune orangé, il se colore vers 115° et fond à 136-139° en se décomposant. En abandonnant à elle-même une solution alcoolique d'iodobutylpipéridine, il se forme un précipité d'iodure de pyridonium III fusible à 153-154°. La réduction de la picolyléthylalkine au moyen du sodium et de l'alcool absolu donne l' α -pipécolyléthylalkine. Cette base est solide, elle se ramollit à 46° et fond à 55°.

Chauffée avec de l'acide iodhydrique, elle se transforme en l'iodhydrate de l'iodure correspondant. Celui-ci est liquide, et, chauffé avec de la potasse à 50 0/0 au bain-marie, il donne l'éthyl-2-conidine I. La base est isolée par entraînement au moyen de la vapeur d'eau puis purifiée par transformation en picrate. Liquide incolore à odeur de conicéine, bouillant à 176-183°, insol. dans l'eau, facilement sol. dans l'alc. et l'éther, stable vis à vis du permanganate; $D_4^{15} = 0,8991$. Le peu de fixité du point d'ébullition permet de penser qu'on est peut-être en présence d'un mélange. Chlorhydrate en aiguilles déliquescentes très sol. dans l'alc. absolu. Chloraurate en aig. jaunes, F. 132-135°. Chloroplatinate + H^2O , cristaux bruns, noircissant à 205° et fondant vers 210° avec décomposition. Chloroplatinate en prismes, F. 220-221°. Iodéthylate en aiguilles qui fondent à 222° avec décomposition. Le chloréthylate a été préparé en traitant l'iodéthylate par le chlorure d'argent. Il est solide et son chloroplatinate cristallise en aiguilles noircissant à 250° sans fondre.

Les auteurs ont reconnu que pour la préparation de la buténylpyridine $NC^5H^4-CH=CH-CH^2-CH^3$, la méthode de Matzdorf ne donne pas de bons résultats (chauffage avec de l'acide chlorhydrique à 190°, de l'alkine correspondante). En chauffant l'alkine avec de l'acide sulfurique à 160-165°, en milieu acétique, ils n'ont également obtenu qu'une très petite quantité de la base cherchée. Le picrate forme des aig. d'un jaune brun, fondant à 154°. Le chloraurate cristallise en tables qui fondent à 154-156° en se décomposant. Le chloromercurate est sous forme d'aig. fusibles à 93-94°. Etant donnés ces mauvais résultats, les auteurs ont cherché à préparer directement la butylpyridine en partant de la picolyléthylalkine. On y arrive en transformant l'alkine en iodure puis hydrogénant ce dernier au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique fumant à zéro. La base, isolée par entraînement à la vapeur d'eau et purifiée par transformation en picrate constitue un liquide à odeur de pyridine, bouillant à 189-192°. $D_4^{15} = 0,9135$. Chloraurate en prismes fondant à 85°. Chloroplatinate en tables, f. 144-145°. Picrate en aiguilles jaunes, f. 94°. Chloromercurate en aiguilles, f. 102°. En chauffant la picolyléthylalkine avec de l'acide bromhydrique et du phosphore à 140°, on obtient la bromobutylpyridine, mais celle-ci, par suite de son peu de stabilité, n'a pu être isolée à l'état pur. Picrate en aiguilles jaunes, f. 143-145°; chloroplatinate se colorant en brun par action de la chaleur et fondant à 145-150° en se décomposant. La bromobutylpyridine, chauffée à 50°, se transpose et donne le bromure de pyridonium qui forme des cristaux

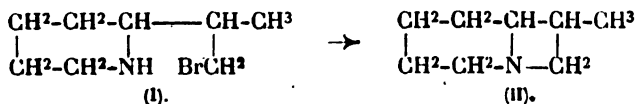
très hygroscopiques fondant à 135-140°. Le chlorure de pyridonium correspondant, obtenu par action du chlorure d'argent est liquide. Son chloroplatinate fond à 212-213° en se décomposant. En réduisant la bromobutylpyridine par le zinc et l'acide chlorhydrique, on obtient une base qui n'est nullement la butylpyridine mais une buténylpyridine, isomère de celle qui se forme en déshydratant l'alkine par l'acide sulfurique. Cette base bout à 197° et réduit le permanganate, en milieu sulfurique. Picrate fondant à 153°, chloroplatinate en aiguilles jaune orangé, F. 162-163° (déc.). Le chloraurate fond à 130° et le chloromercurate au même point. L'isomérisie entre les deux buténylpyridines dépend peut-être de la position de la liaison éthylénique :



La réduction de l' α -butylpyridine au moyen du sodium et de l'alcool absolu donne la base pipéridique correspondante, liquide mobile à odeur de coniine, bouillant à 186-189°. $D_4^{15} = 0,8529$. Insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques. Chlorhydrate en tables fondant à 181-182°. Chloroplatinate en aiguilles, f. 137-140°, peu sol. dans l'eau froide, facilement sol. dans l'alcool aqueux. La base peut être dédoublée par transformation en tartrate et amorçage au moyen d'un cristal de d-tartrate de coniine. On obtient ainsi le d-tartrate de l' α -d-butylpipéridine dont les cristaux renferment 2 mol. d'eau. La base mise en liberté est dextrogyre $[\alpha]_D^{20} = +13,72$. $D = 0,8512$. Chloroplatinate analogue à celui du racémique et fondant à 131-132°. En transformant la base régénérée des eaux mères en l-tartrate, on obtient de même le l-tartrate de l' α -l-butylpipéridine. Ce sel renferme également 2 mol. d'eau et fond à 41-42°. La base mise en liberté a pour pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D^{20} = -18,70$. $D = 0,8533$. Le chloroplatinate fond à 131-132°.

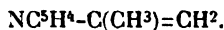
E.-E. BLAISE.

Sur la méthyl-3-conidine et sur quelques bases pyridiques ; Karl LOEFFLER et Alfred GROSSE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1320 ; 13.4.07). — L' α -lupétidylalkine peut également (voir extrait précédent) après remplacement de l'oxhydride par un atome d'élément halogène être transformée en une base bicyclique : la méthyl-3-conidine



L' α -éthylpyridine nécessaire a d'abord été préparée en chauffant l' α -picolylalkine avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique à 180°, et réduisant ensuite la vinylpyridine formée par le zinc ou l'étain, en milieu acide. Mais la base obtenue ne présente pas de point d'ébullition constant et la distillation laisse un résidu assez abondant qui n'est autre que le chlorure de pyridonium. La formation de ce dernier s'explique par la formation de base chlorée correspondant à l'alkine et transposition de la base chlorée. Les données de Ladenburg relatives à la polymérisation de la vinylpyridine par distillation doivent être rectifiées dans ce sens. L' α -éthylpyridine peut être obtenue avec un rendement de 75 0/0 en chauffant la picolylalkine avec de l'acide bromhydrique fumant et du phosphore à 135°, versant dans l'acide chlorhydrique concentré et ajoutant peu à peu de la poudre de zinc en refroidissant à zéro.

Si on chauffe l'éthylpyridine avec de la formaldéhyde à 40 0/0 à 160°, on obtient l' α -lutidylalkine $\text{NC}^5\text{H}^4\text{-CH}(\text{CH}^3)\text{-CH}^2\text{OH}$ avec un rendement de 50 0/0. La distillation laisse un résidu d'où l'on peut isoler la diméthyloléthylpyridine $\text{NC}^5\text{H}^4\text{-C}(\text{CH}^3)(\text{CH}^2\text{OH})^2$. Celle-ci bout à 168-171° sous 13 mm.; très sol. dans l'eau et l'alcool, très hygroscopique. Le picrate fond à 116-117°, le chloraurate à 125-126°, le chloroplatinate (3 H^2O), à 153-155°. Ce dernier est très sol. dans l'eau. Contrairement aux données antérieures, les auteurs n'ont pas retrouvé d'éthylpyridine non entrée en réaction, mais ils ont pu isoler une fraction bouillant à 148-220° d'où, par fractionnements répétés, ils ont séparé l' α -méthyl-1'-vinylpyridine



La base bout à 170-173°, elle possède une odeur qui rappelle celle de la vinylpyridine et décolore le permanganate acide. $D^{15}=0,9706$. Chloraurate en aiguilles fondant à 135°, chloroplatinate fondant à 163-164°, picrate en feuillets qui fondent à 148-149°. La réduction par le sodium et l'alc. absolu donne l'isopropylpipéridine.

En chauffant l' α -lutidylalkine avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, on la transforme en l'iodure correspondant, liquide à odeur particulière, plus dense que l'eau, insol. dans l'eau, facilement sol. dans l'alc. et l'éther. Chloroplatinate en aiguilles brun rouge, fondant à 142-145° en se décomposant. Picrate cristallisant dans l'alcool et fondant à 87-89°. L'iodure, chauffé à 150° en tube scellé se transpose en l'iodure de pyridonium isomère, qu'on peut transformer en le chlorure correspondant par action du chlorure d'argent. Le chloroplatinate de ce dernier constitue une poudre insol. dans l'eau et qui ne fond pas en dessous de 260°. L'action de

l'acide iodhydrique, à 150°, sur la diméthylol- α -éthylpyridine ne détermine le remplacement que d'un oxhydryle par un atome d'iode. L'iodure $\text{NC}^5\text{H}^4\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{I})$ est liquide et donne un chloroplatinate qui commence à se décomposer vers 140° et qui fond mal, entre 153 et 155°. Le chloraurate fond à 89-90° et se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique concentré.

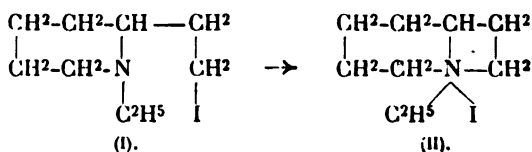
L' α -lupétydylalkine, préparée suivant la méthode de Ladenburg et Adam donne un chloraurate fondant à 105-106°. Les auteurs ont essayé sans succès de dédoubler cette base au moyen de l'acide camphresulfonique. L'iodure correspondant, obtenu par action de l'acide iodhydrique à 130-135°, ne donne pas de sels. Le bromure (I) est liquide et donne des sels huileux. Si on verse le produit brut de la réaction de l'acide bromhydrique dans une sol. aqueuse concentrée de potasse, le bromure qu'elle renferme se transforme en méthyl-3-conidine (II). Cette base a été purifiée par transformation en picrate. C'est un liquide à odeur de conicine, qui bout à 158°, et qui est très toxique. Peu sol. dans l'eau, facilement sol. dans l'alc. et l'éther. $D_4^{15} = 0,8946$. Son chloroplatinate fond à 197-199°. Chloraurate en aig. jaunes, f. 150-151°. Chloromercurate, précipité peu sol., f. 205-206°. Picrate en feuillets fondant à 194-195°. Iodéthylate, poudre cristalline, f. 169°. Très sol. dans l'eau et l'alc., se colore peu à peu en jaune. Le chloroplatinate du chloréthylate fond à 185-187°.

La méthylconidine, renfermant deux atomes de carbone asymétriques pourrait exister sous deux formes racémiques. Mais, la fixité du point d'ébullition et la netteté des points de fusion des dérivés conduit à admettre que la base est homogène. Le dédoublement en composés actifs a été effectué au moyen des acides tartriques actifs. L'acide d-tartrique précipite le sel de la l-méthyl-3-conidine qui cristallise avec deux mol. d'eau et fond à 93-94°. La base libre a pour pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D^{17} = -17,3$. Le point de fusion du chloraurate est identique à celui de la base racémique. Le l-tartrate de la d-méthyl-3-conidine fond au même point que son inverse optique. Le pouvoir rotatoire de la base droite est : $[\alpha]_D^{18} = +16$. Le chloroplatinate et le chloraurate présentent des constantes identiques à celle des dérivés correspondants de la base racémique.

E.-E. BLAISE.

Recherches sur la synthèse de la conidine; Karl LOEFFLER et Alfred GROSSE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1336; 13.4.07). — Les auteurs ont cherché à préparer la conidine, noyau fondamental des bases étudiées dans les deux extraits précédents. La méthode habi-

tuelle ne pouvant être employée, car elle donne des résultats différents dans ce cas, ils ont cherché à obtenir la conidine en partant de la N-éthylpipécolylalkine de Ladenburg. Les bases halogénées de cette alkine (I) se cyclisent bien, en fait, pour donner des sels d'ammonium (II), mais ceux-ci à haute température, ne perdent pas de dérivé halogéné alcoolique. Il y a simplement régénération d'une base halogénée. Celle-ci, par ébullition de sa solution alcoolique se transforme en un sel d'ammonium qui est différent du premier ainsi que le montre le point de fusion de son chloroplatinate. De même, les bases halogénées ne sont pas identiques entre elles. La nature de l'isomérisie n'a pas encore été déterminée.



En chauffant la N-éthyl- α -pipécolylalkine avec de l'acide bromhydrique et du phosphore à 130°, on obtient le bromhydrate de l'éthylbrométhylpipéridine correspondante. Il cristallise dans l'acétone et fond à 172°. Chloroplatinate fondant à 165-166° mais en se ramollissant avant cette température. Avec l'acide iodhydrique, on obtient le dérivé iodé correspondant (I) qui cristallise dans l'alc. en aiguilles et qui fond à 165-166°. Ce corps réduit le chlorure de platine. La base iodée libre se transforme, par ébullition de sa solution alcoolique en iodéthylate de conidine (II) qui est précipité de sa solution alcoolique, par addition d'éther sous forme d'une poudre cristalline hygroscopique. Le chloréthylate correspondant, préparé par action du chlorure d'argent, donne un chloroplatinate qui fond à 178° en se décomposant. Le chloréthylate, chauffé à 165-166° sous 65 mm. régénère une base halogénée monocyclique : la N-éthyl- α -chloréthyl-2-pipéridine : $\text{CH}_3\text{Cl--CH}^2\text{--C}^2\text{H}^5\text{N--C}^2\text{H}^5$. Cette base bout à 119-120° sous 26 mm. et à 109-110° sous 10 mm. Chloroplatinate en tables qui fondent à 168-170°. Chloraurate cristallisant dans l'eau en aiguilles f. à 109-110°. L'éthylchloréthylpipéridine, abandonnée à elle même laisse déposer une huile brune. Par ébullition de sa solution alcoolique, on obtient de nouveau un chlorure bicyclique dont le chloroplatinate fond à 192-193°. En partant de l'éthylbrométhylpipéridine, remplaçant dans celle-ci le brome par du chlore au moyen du chlorure d'argent et précipitant par le chlorure de platine, on obtient un chloroplatinate qui fond à 161-

163°, tandis que le sel qui dérive de la base préparée par action de la chaleur sur le chloréthylate de conidine fond à 168-170°.

E.-E. BLAISE.

Dédoublément de la phényl- α -picolylalkine en ses composants actifs; Karl LOEFFLER et Herbert GRUNERT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1342; 13.4.07). — L'alkine a été préparée en chauffant la picoline avec de la benzaldéhyde et de l'eau à 135°. Bach avait conseillé d'élever la température à 160°, mais cette modification est à rejeter, car, dans ces conditions, il ne se forme que du stilbazol. Les meilleurs résultats sont obtenus en chauffant la picoline (4 0/0) avec de la benzaldéhyde (6 0/0) et de l'eau (3 0/0) à 125°. La base cristallise dans l'eau chaude en feuillets qui fondent à 107-108°. Peu sol. dans l'eau chaude et l'alc. froid, facilement sol. dans le chloroforme, sol. dans l'éther. Chloroplatinate (+ 4 H²O), cristallise dans l'eau chaude en aig. qui fondent à 104°; anhydre, ce corps fond à 174-175°. Chloraurate, f. à 141-142°. Bromhydrate en aig. jaunes, f. à 80-81°. Picrate, f. à 123-124°. Chlorhydrate, f. à 102-103°. Ferrocyanure en aig. vertes, se décomposant sans fondre.

Le dédoublément de la base ne peut être effectué au moyen de l'acide tartrique. Le sel acide obtenu correspond à la base racémique. Il renferme 3 mol. d'eau et cristallise en aiguilles fondant à 39-40°. Ce sel est assez peu sol. dans l'eau. Le dédoublément peut par contre être réalisé en employant l'acide camphresulfonique. Le sel obtenu renferme 1,5 mol. d'eau, il cristallise en aig. fondant à 67-68° et par action de la soude, il donne la l-phénylpicolylalkine. La base fond à 128-129°. $[\alpha]_D^{25} = -36,44$. Chloroplatinate + 4 H²O, f. à 163°. Chloraurate, f. à 138°. La base dextrogyre n'a pu jusqu'ici être obtenue à l'état pur. En traitant les eaux mères d'où s'est déposé le camphresulfonate de la base gauche par la soude, puis combinant à l'acide d-tartrique, on obtient un tartrate f. à 134-135°, correspondant à une alkine qui fond à 123-124° et a pour pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D^{25} = +25,89$. — Les recherches effectuées en vue de transformer l'alkine en pipécolylalkine correspondante par réduction au moyen du sodium et de l'alcool absolu n'ont conduit qu'à la stilbazoline.

E.-E. BLAISE.

Sur l'amino-3-méthyl-2-quinoléine ; O. STARK (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3425-3433; 28.9.1907). — En cherchant à préparer un méthyl-quinoléine-pseudo-indol au moyen de l'oxime de la méthyl-2-acétyl-3-quinoléine, l'auteur a obtenu, au lieu de ce composé, l'amino-3-méthyl-2-quinoléine, qui a pris naissance grâce à une

transposition de l'oxime et qu'il a étudiée. Ces recherches lui ont donné l'occasion de contrôler les travaux de Conrad, Limpach et Eckhardt (*Bull.*, (2), t. 48, p. 322, et t. 50, p. 650) sur l'aminoquinaldine et d'y apporter quelques rectifications.

La *méthyl-2-acétyl-3-quinoléine*, qui a servi de point de départ, a été préparée en chauffant pendant 5 heures au réfrigérant ascendant une solution dans l'alcool absolu d'o-aminobenzaldéhyde avec de l'acétylacétone en présence de quelques gouttes de pipéridine. Le produit purifié fond à 78-79°. Son *oxime* est en aig. épaisses, F. 146°. On peut l'obtenir avec 1 1/2 H²O; elle fond alors à 118-120°. Sa *semicarbazone* est en aig. blanches, F. 208°.

Lorsqu'on traite l'oxime ci-dessus par l'acide sulfurique concentré, en chauffant lentement au bain d'huile la solution à 170-180° et maintenant cette température pendant trois heures, on obtient après traitement approprié du produit de la réaction, de la méthyl-2-amino-3-quinaldine qui crist. en longues aig. épaisses, F. 159-160°. Ces aig. sont légèrement colorées en jaune, et si on les fait crist. dans la ligroïne à point d'ébullition peu élevé, on peut obtenir de magnifiques aiguilles jaune d'or. La méthyl-aminoquinaldine est facilement sol. dans l'alcool, l'acétone, le benzène, plus difficilement dans l'éther, la ligroïne bouillante et l'eau bouillante. Son *chlorhydrate* est très déliquescent, son *chloroplatinate* (C¹⁰H¹⁰N²).2H²PtCl⁶ + 2H²O se colore fortement vers 220-230° et se décompose à une température plus élevée sans fondre; son *picrate* se décompose vers 235°. Son *dérivé acétylé* fond à 164°; ses solutions acides ne sont pas fluorescentes mais la fluorescence apparaît dès qu'il y a trace d'hydrolyse.

L'auteur a étudié la transposition de Beckmann de la *méthyl-2-acétyl-3-quinoléine-oxime* et n'a obtenu de transposition partielle que par l'action du pentachlorure de phosphore en solution dans l'oxychlorure de phosphore.

La *méthyl-2-acétylamino-3-quinoléine* retirée du produit de la réaction, à côté d'oxime non transposée, fondait à 164°.

Soumise à l'oxydation, la méthyl-2-amino-3-quinoléine fournit de l'*acide acétylanthranilique* F. 185°.

L'auteur a encore étudié la *méthyl-2-amino-3-oxy-4-quinoléine* et sa réduction par l'acide iodhydrique.

Pour préparer la *méthyl-2-oxy-4-quinoléine* il a chauffé rapidement et pendant quelques minutes seulement à 240°, l'éther méthylique de l'acide β-phénylaminocrotonique; il est important, comme Conrad et Limpach l'ont fait déjà remarquer, de bien

observer la durée de la chauffe, qui a une grande influence au point de vue du rendement.

La *méthyl-2-nitro-3-oxy-4-quinoléine*, préparée par Conrad et Limpach, se décompose vers 280-285°. Ce composé a été réduit au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique par ces savants ; l'auteur indique quelques modifications au procédé dans le but d'améliorer le rendement de la *méthyl-2-amino-3-oxy-4-quinoléine*.

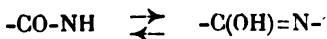
Enfin la réduction de cette dernière base au moyen de l'acide iodhydrique a fourni à l'auteur de l'*α-quinaldine*, il y a donc eu élimination des groupes hydroxylé et aminé, tandis qu'Eckhardt avait cru obtenir de l'aminquinaldine.

F. REVERDIN.

Observations sur les phénomènes de fluorescence de la *méthyl-2-amino-3-quinoléine* et de la *méthyl-2-amino-3-oxy-4-quinoléine*. Emploi de la *méthylamino-3-quinoléine* comme indicateur ; O. STARK (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3434 ; 28.9.1907). — Le fait que la fluorescence apparaît plus forte en solution étendue qu'en solution concentrée présente de l'intérêt au point de vue des rapports que l'on suppose exister entre le phénomène de la dissociation et celui de la fluorescence ; les observations faites par l'auteur sur la fluorescence ou la non fluorescence de solutions de *méthyl-2-amino-3-quinoléine* et de *méthyl-2-amino-3-oxy-4-quinoléine* apportent une nouvelle preuve de l'existence de ces relations. En outre l'observation, faite par l'auteur, que la *méthyl-2-amino-3-quinoléine* n'est douée de fluorescence qu'en solution acide, l'engage à préconiser son emploi comme indicateur ; il a obtenu de très bons résultats en substituant p. ex. dans la titration de l'ammoniaque la *méthyl-2-amino-3-quinoléine* au méthylorange.

F. REVERDIN.

Recherches sur les quinazolines (XVIII) ; sur les dialcoyl-2.3-quinazolones-4 et les produits obtenus en alcoylant les alcoyl-2-quinazolones-4 (alcoyl-2-oxyquinazolines-4) ; M. T. BOGERT et H. A. SELL (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 517-536 ; 4.1907). — Etude se rapportant à la tautomérie du groupe amide



Les auteurs commencent par donner un résumé des travaux antérieurs relatifs à cette question, puis ils décrivent la préparation et les propriétés d'un certain nombre de composés.

Ils ont ainsi obtenu l'acétanthranile, les nitro-anthraniles-4 et 6, le nitro-6-propionanthranile, et, par action de l'ammoniaque, des

méthyl., éthyl. et amylamines sur ces corps, les quinazolines correspondantes. Les nitro-5-méthyl-2-oxy-4-quinazoline, nitro-5-éthyl-2-quinazoline-4 et nitro-7-méthyl-2-oxy-4-quinazoline ont été soumises à l'action des alcalis alcooliques et des iodures alcool. et les produits obtenus comparés avec les N-alcoylquinazolines correspondantes.

O. BOUDOUARD.

Recherches sur les quinazolines (XIX) ; synthèse des naphtotétrazines-1.3.6.8 à partir de l'acide paradiaminotéréphtalique et de certains de ses dérivés ; M. T. BOGERT et J. M. NELSON (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 729-739 ; 5. 1907). — Si l'on traite le *p*-diaminotéréphtalate d'éthyle par l'isocyanate de phényle, il se forme du diphenyluraminotéréphtalate d'éthyle, qui, par action de l'anhydride acétique, donne du *s*-diacétyldiaminotéréphtalate et du tétracétyldiaminotéréphtalate d'éthyle. On obtient le diacétylanthranile (diactone de l'acide *s*-diacétyl-*p*-diaminotéréphtalique) par action de l'acide *p*-diaminotéréphtalique et de l'anhydride acétique.

Les naphtotétrazines sont préparées en chauffant le *p*-diaminotéréphtalate d'éthyle avec la formamide, ou son dérivé acétylé avec des amines primaires, par action des amines primaires sur le diacétanthranile précédent, en chauffant l'éther de l'acide diphenyluraminotéréphtalique avec l'aniline. La plupart des composés obtenus fondent très haut ou sont infusibles ; ils sont insolubles ou difficilement solubles dans les dissolvants organiques ordinaires. Exception cependant pour le dérivé isoamylique, qui fond à 179° et cristallise dans l'alcool. Les naphtotétrazines, qui contiennent le groupe $-\text{CONH}-\text{N}=\text{C}(\text{OH})-\text{N}-$, se dissolvent facilement dans les alcalis caustiques dilués et en sont reprécipités par les acides dilués ou CO_2 .

O. BOUDOUARD.

Sur la bromuration de la santonine ; Joseph KLEIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 939 ; 9.3.1907). — En faisant réagir le brome sur la santonine en sol. acétique, Wedekind et Koch ont obtenu un bromhydrate de perbromure : $(\text{C}^{15}\text{H}^{18}\text{O}^3)^2\text{HBr}.\text{Br}^2$. Au contraire, l'auteur avait obtenu depuis longtemps, dans ces conditions une substance qu'il considérait comme constituant un acétate de dibromure, et qui, traitée par l'aniline, fournit une monobromosantonine, contrairement à ce qui a lieu dans le cas du bromhydrate de perbromure. De nouvelles recherches ont montré à l'auteur que les résultats indiqués par lui ne peuvent être obtenus que lorsque

l'acide acétique employé renferme 5 à 10 0/0 d'eau. En outre, le composé décrit sous le nom de diacétate de dibromure est en réalité un dibromure qui, contrairement au bromhydrate de dibromure, se dépose en cristaux incolores.

La monobromosantonine ne se décompose pas à 149-151°, comme il a été indiqué antérieurement, mais vers 165°. — La santonine, son dibromure et la monobromosantonine se distinguent par les réactions suivantes. Si l'on dissout 1 centigr. de ces substances dans 1 cc. d'acide sulfurique concentré, puis qu'on ajoute la même quantité d'eau, et, enfin, une goutte de perchlorure de fer, on observe, avec la santonine, une coloration violette, avec le dibromure, une coloration analogue, mais disparaissant rapidement et passant au jaune rouge, enfin, avec la monobromosantonine, la réaction est négative. Par contre, le produit obtenu en faisant bouillir la monobromosantonine avec de la soude donne la réaction violette. La même réaction colorée est fournie par la desmotroposantonine, l'acide oxysantogénique (acide santonéux), et l'anhydride de ce dernier, mais, l'acide santonique, la santogénodilactone (santonone), le carbure résultant de la distillation de cette dernière, l'acide dioxysantogénique, la santoninephénylhydrazone, la santonine-oxime et leurs dérivés benzoylés ou acétylés ne la fournissent pas. — L'auteur tire argument de ces réactions pour entrer dans une discussion de la formule de constitution de la santonine, discussion qui ne saurait trouver place dans un extrait. Il ajoute enfin que l'acide dioxysantogénique est peut être un hydrate de la santopinacone dont Grassi Cristaldi a admis la formation intermédiaire dans la réduction de la santonine au moyen du zinc et de l'acide acétique.

E. BLAISE.

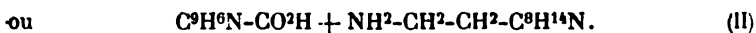
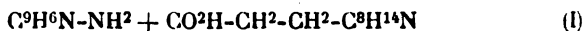
Contribution à la connaissance du méthyl-quindolanol; Fr. FICHTER et H. PROBST (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3478; 28.9.1907). — Lorsqu'on traite l'iodométhylate de quindoline jaune, décrit par Fichter et Boehringer, par la lessive de soude, on obtient une base pseudo, qui cristallise dans l'alcool en jolies aig. rouge foncé et dont les auteurs ont déterminé la constitution.

C'est un *méthylquindolanol*, qui régénère avec la plus grande facilité par l'action des acides le sel quaternaire jaune.

F. REVERDIN.

Sur l'oxime de la n.-méthylcinchotoxine et sa transposition par la réaction de Beckman; Wilhelm KOENIGS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 648; 23.2.1907). (En collab. avec K. BERNHART et J. IBELE). — Rabe a proposé une modification de la formule de Koenigs pour

les alcaloïdes du quinquina. Cette modification repose sur le dédoublement des (N-alcoyl)-isonitrosocinchotoxines en acide cinchoninique et nitriles des (N-alcoyl)-méroquinènes. D'après Koenigs, la cinchotoxine a pour formule : $C^9H^6N.CO-CH^3-C^7H^{13}N$ et d'après Rabe : $C^9H^6N.CO-CH^3CH^3-C^7H^{13}N$. Dans ces formules, C^9H^6N représente le noyau quinoléique et $C^7H^{13}N$ le résidu β -vinyl-pipéridique. L'auteur a cherché à distinguer entre ces deux formules, en soumettant l'oxime de la N-méthylcinchotoxine à la transposition de Beckmann. Le résultat concorde avec la formule de Rabe. Celle-ci permet en effet de prévoir comme produit de transformation soit, I, $C^9H^6N.NH.CO-CH^3-CH^3-C^8H^{14}N$ soit, II, $C^9H^6N.CO.NH.CH^3-CH^3-C^8H^{14}N$ et, par dédoublement :



Soumise à la transposition, l'oxime a donné de l'acide cinchoninique (6 0/0 de la quantité théorique), et de la γ -aminoquinoléine (43 0/0). Les produits de dédoublement correspondant à la deuxième moitié de la molécule n'ont pas encore été isolés.

Oxime de la N-méthylcinchotoxine. — On chauffe pendant 2 h. 5 gr. de méthylcinchotoxine et 1,2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine avec 30 cc. d'alcool absolu. Après refroidissement, on évapore, on reprend par la soude et on précipite à 0° par l'anhydride carbonique. L'oxime se précipite sous forme d'une poudre amorphe blanche fondant à 70-110°, facilement sol. dans les alcalis et les acides ainsi que dans tous les dissolvants organiques sauf la ligroïne. — 5 gr. d'oxime ont été agités avec 50 gr. de chloroforme et 3,8 gr. de perchlorure de phosphore, d'abord 20 min. à 0°, puis 4 heures à la température ambiante. Il se sépare une huile rouge qui surnage le chloroforme. On ajoute de la glace, on décante la solution aqueuse, on l'additionne de soude, et on épuise à l'éther. Le produit obtenu est ensuite décomposé soit par action de la soude en solution dans l'alcool méthylique étendu soit par traitement à l'acide chlorhydrique, on alcalinise dans ce dernier cas, et, finalement on épuise de nombreuses fois au moyen de l'éther. Dans la solution aqueuse reste, à côté de produits résineux, l'acide cinchoninique qui a été isolé sous forme de sel de cuivre. Quant au résidu abandonné par la solution éthérée, il est soumis à un entraînement par la vapeur d'eau surchauffée (130-140°). La base entraînée a été isolée sous forme de picrate. Aiguilles brillantes fondant à 274°, très peu sol. dans l'eau. La base libre, séparée du picrate, cons-

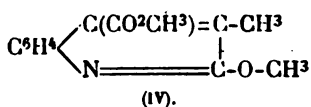
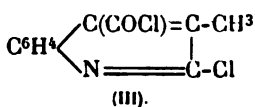
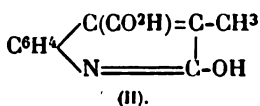
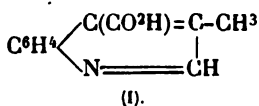
titre la γ -aminoquinoléine, elle cristallise en feuillets brillants dans le benzène et fond à 154-155°. Le chlorhydrate renferme une mol. d'eau de cristallisation, le nitrate se décompose vers 212° et le bichromate, à 210°. Le chloroplatinate forme des aiguilles qui se décomposent à 307° et le carbonate, précipité en solution étherée, fond avec dégagement gazeux à 90° et se solidifie à 153°.

E. BLAISE.

Préparation et propriétés des acides β -méthyl- et β -méthyl- α -oxycinchoninique ; G. ORNSTEIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1088 ; 23.3.1907). — Suivant le procédé de Mulert, l'auteur a condensé l'isatine et la propionaldoxime en les chauffant pendant 12 à 16 h. avec de la potasse à 40 0/0. On obtient ainsi l'acide β -méthylcinchoninique I avec un rendement de 70 0/0. Cristallise dans l'eau en feuillets nacrés qui retiennent deux mol. de dissolvant s'éliminant facilement dans le vide. F : 254°. Soluble dans l'eau chaude, l'alc. et l'acide acétique, très peu sol. dans le benzène et l'éther. Le chlorhydrate cristallise dans l'acide chlorhydrique concentré en aiguilles fusibles à 240-241° et qui sont décomposées immédiatement par l'eau. Le chloroplatinate renferme 8 mol. d'eau et se décompose sans fondre. Picrate cristallisant dans l'alcool en aiguilles jaunes fondant à 222-223°. Sel de Na, poudre blanche ; sel d'Ag, cristallisant dans l'eau bouillante en fines aiguilles, se décomposant à chaud avec perte d'acide carbonique et formation de méthylquinoléine. Dans les acides méthyl- et méthyloxy-cinchoniniques étudiés par l'auteur, les deux atomes de carbone voisins du carboxyle sont substitués et il y a empêchement stérique à l'éthérification. En effet, ils ne sont pas éthérifiables par action de l'alcool et de l'acide chlorhydrique et les éthers obtenus par les méthodes indirectes sont difficilement saponifiables. Les éthers méthylique et éthylique de l'acide β -méthylcinchoninique ont été obtenus en chauffant le sel d'argent de l'acide avec les iodures alcooliques correspondants pendant 5 heures, à 100-150°, en tube scellé. L'éther éthylique est liquide, son picrate cristallise dans l'alcool en aiguilles qui fondent à 175-176°. Chloroplatinate cristallisant dans l'eau en tables orangées fondant à 224-225°. L'éther méthylique est une poudre facilement sol. dans les alcools méthylique et éthylique, insoluble dans le benzène et l'éther. Cet éther ne réagit pas sur l'ammoniaque. Le chlorure β -méthylcinchoninique se prépare en chauffant l'acide pendant 5 heures à 100° avec 3 fois son poids de chlorure de thionyle. Cristallise en aiguilles dans un mélange de ligroïne et de chloroforme. L'action de l'ammoniac, en présence

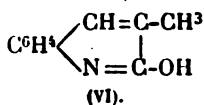
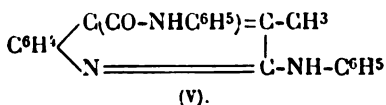
de benzène, donne l'amide correspondante qui cristallise dans l'eau en aiguilles fondant à 228-229°. Cette amide est stable vis-à-vis de la potasse à 15 0/0 mais est facilement saponifiable par action de l'azotite de sodium. L'anilide fond à 238-239°.

L'acide β -méthyl- α -oxycinchoninique II



se prépare en introduisant l'acide I dans un mélange fondu de 5 p. de potasse et de 2 p. d'eau. On peut encore l'obtenir suivant le procédé de Camps, en préparant d'abord la propionylisatine, par action de l'anhydride propionique sur l'isatine puis traitant ensuite par la soude à 2 0/0. L'acide méthyloxyinchoninique cristallise dans l'eau en aiguilles qui renferment 1 mol. d'eau et fond à 311-312°. Le sel de sodium constitue une poudre blanche très sol. dans l'eau. Sel d'Ag cristallisant dans l'eau en aiguilles. L'action du chlorure de thionyle, à 100°, sur l'acide donne le chlorure chlorocinchoninique correspondant II, facilement sol. dans l'éther de pétrole d'où il cristallise en prismes fondant à 52°. L'action de l'eau sur le chlorure fournit l'acide méthylchlorocinchoninique en même temps qu'un peu de l'oxy-acide correspondant. L'acide chloré est purifié par cristallisation dans un mélange d'acétone et d'éther de pétrole. Aiguilles fondant à 191-192°. Chauffé à 120° avec de l'eau il est transformé complètement en oxy-acide. L'amide obtenue en partant du chlorure chloré cristallise dans un mélange d'alcool et d'eau et fond à 270-271°. L'anilide fond à 267-268°.

Si l'on évapore rapidement une solution méthylalcoolique du chlorure, on obtient l'éther correspondant sous forme d'un liquide qui se solidifie rapidement en aiguilles qu'on peut faire recristalliser dans l'éther et qui fondent à 78-79°. Si au contraire on chauffe le chlorure avec un excès d'alcool méthylique à 100°, on obtient l'éther méthoxylé IV.



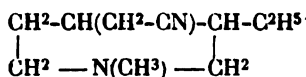
Celui-ci cristallise dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole en aiguilles fondant à 184-185°. Toutes les recherches faites en vue de saponifier l'éther méthoxylé ou d'obtenir l'acide méthoxylé, libre en partant de l'acide chloré n'ont donné aucun résultat. Si on chauffe l'éther méthoxylé avec de l'eau à 180°, on obtient un corps fondant à 297°, après cristallisation dans l'alcool méthylique, mais ce corps n'est pas l'acide de cherché, c'est l'éther méthylique de l'acide méthyloxyinchoninique. La fonction éther-oxyde est donc, dans ce cas, plus facilement saponifiable que la fonction éther-sel. L'amide et l'anilide de l'acide méthyloxyinchoninique ont été préparées à partir des dérivés chlorés correspondants en les chauffant avec de l'eau à 180°. L'amide, précipitée de sa solution acétique par l'ammoniaque, fond à 353-354°. L'anilide cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther de pétrole et fond à 314-315°.

L'anilide méthylanilidocinchoninique V a été obtenue en chauffant le dérivé chloré avec de l'aniline à 200°. F : 322-323°. Le méthylcarbostyrile VI résulte de l'action de la chaleur sur le sel d'Ag de l'acide méthyloxyinchoninique. On opère dans un courant d'acide carbonique et le méthylcarbostyrile se sublime. On peut le faire cristalliser dans l'alcool étendu ou dans l'acétone et on l'obtient alors sous forme de prismes ou d'aiguilles fondant à 234-235°. Traité par un mélange de perchlorure et d'oxychlorure de phosphore à 130-140°, il donne, après entraînement du produit par la vapeur d'eau en milieu alcalin la β -méthyl- α -chloroquinoléine. Cette dernière est solide et fond à 89-90°. E.-E. BLAISE.

Dérivés de la cincholoïpone; Paul RABE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2013; 11.5.07). — L'application de la transposition de Beckmann aux dérivés isonitrosés des toxines a conduit antérieurement l'auteur à des formules de constitution nouvelles pour ces toxines. (On désigne sous le nom général de toxines les produits de transformation des bases du quinquina : cinchotoxine etc...). La cinchonine peut être considérée comme alcool secondaire ou comme alcool tertiaire. Cette dernière manière de l'envisager semble être la meilleure, car la transformation des alcaloïdes du quinquina en toxines est analogue aux transformations de la narcotine en narcéine, de l'hydrastine en méthylhydrastéine et de l'oxycodéine en cétodihydrométhylmorphiméthine.

D'autre part, l'auteur, en collaboration avec Ackermann établit que la transposition de Beckmann, appliquée à l'isonitrosométhyl-

cinchotintoxine fournit de l'acide cinchoninique et le nitrile de la N-méthylcincholoïpone. Ce nitrile



constitue un liquide à odeur de pipéridine, il bout à 186-187° sous 90-95 mm. $D_4^{20} = 0,9366$. $N_D^{20} = 1,4707$. Ref. Mol. = 49,94. Facilement sol. dans l'alc. et l'éther, soluble dans l'eau, entraînable par la vapeur d'eau, stable vis-à-vis du permanganate. L'iodométhylate cristallise en aig. prismatiques et se décompose à 270°. Le picrate cristallise dans l'alcool en feuillets, f. 142°. Picrolonate en tables fondant à 208.

E. E. BLAISE.

Transformation du chlorocodide en pseudocodéine; Ludwig KNORR et Heinrich HORLEIN (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4409; 29.12.1906). — La transformation a été effectuée de la manière suivante : on met en suspension 10 gr. de chlorocodide dans 100 cc. d'eau et l'on ajoute ensuite de l'acide acétique de manière à obtenir une solution limpide. On fait ensuite bouillir pendant 5 h. puis on évapore. On obtient ainsi un sirop brun rouge qui, repris par l'alcool, donne des aiguilles. Celles-ci, traitées par l'ammoniaque à 1 0/0, fournissent une base cristallisant en aiguilles fusibles à 180°.

Cette base est identique à la pseudocodéine de Merck qui se forme dans la préparation de l'apocodéine. Elle serait également identique à la codéine amorphe que Anderson et Armstrong ont obtenue en chauffant la codéine avec de l'acide sulfurique étendu. On remarquera que le nom de pseudocodéine est tout à fait impropre, car la pseudocodéine ne constitue nullement un éther méthylique de la pseudomorphine, cette dernière étant un produit d'oxydation de la morphine.

La pseudocodéine obtenue en partant du chlorocodide cristallise dans l'eau ou l'alc. étendu en aiguilles qui perdent lentement dans le vide sulfurique et rapidement, à 110°, une mol. d'eau de cristallisation. La base desséchée est hygrométrique, $[\alpha]_D^{15} = -94$ (sol. alcoolique). L'iodhydrate cristallise avec une mol. d'eau, il forme des feuillets fusibles à 260-265°. L'iodométhylate a été préparé en partant de la pseudocodéine de Merck et de la pseudocodéine du chlorocodide. Les deux produits cristallisent dans l'alc. méthylique en feuillets et fondent à 270° avec décomposition. Très peu sol. dans l'alc. bouillant, transformable par la soude en une base méthinique, comme les sels quaternaires de la codéine. Gohlich

n'avait pas réussi à acétyler la pseudocodéine, et il en avait conclu que cette base ne renfermait pas d'oxhydryle. En fait, c'est là une erreur, car, par ébullition avec de l'anhydride acétique, la pseudocodéine donne un dérivé acétylé liquide dont l'iodhydrate cristallise très bien dans l'eau et fond vers 285° en se décomposant.

E.-E. BLAISE.

Sur une cinquième méthylmorphiméthine ; Ludwig KNORR et Heinrich HORLEIN (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4412 ; 29.12.1906). —

On connaît déjà quatre méthylmorphiméthines : α se forme par action de la soude sur l'iodométhylate de codéine et γ dans les mêmes conditions, mais en partant de l'iodométhylate de l'isocodéine. Ces deux corps, traités par la potasse alcoolique donnent les isomères β et δ . Un nouvel isomère, l' ϵ -méthylmorphiméthine, a été obtenu par les auteurs en faisant bouillir pendant peu de temps l'iodométhylate de la pseudocodéine avec de la soude en sol. aq.

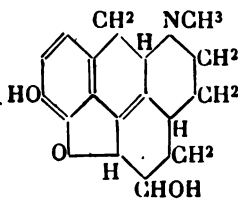
Ce produit se forme quantitativement et se sépare de sa sol. étherée sous forme d'un liquide épais qui se solidifie, mais sans cristalliser. Le chlorhydrate, préparé par action de l'acide chlorhydrique concentré sur une solution de la base dans un mélange d'alcool et d'éther est cristallin, il fond vers 150°, après s'être ramolli. Par cristallisation dans l'acétone, il se dépose sous forme de cubes qui renferment une mol. d'eau de cristallisation. L'iodométhylate cristallise dans l'alcool ou l'eau en aiguilles fondant vers 195-200°, c'est-à-dire beaucoup plus bas que les autres isomères. Par ébullition avec de l'anhydride acétique, on peut préparer un dérivé acétylé qui est huileux, mais dont l'iodométhylate cristallise en aiguilles fondant à 205-210°. Ce dérivé est beaucoup moins sol. dans l'eau et l'alcool que l'iodométhylate de la base non acétylée.

Contrairement aux isomères β , γ et δ , l' ϵ -méthylmorphiméthine est lévogyre. Pour la différencier de l'isomère, les dérivés qui conviennent le mieux sont le chlorhydrate et l'iodométhylate. Les auteurs se proposent de rechercher si ce cinquième isomère ne se transformera pas en un sixième isomère par action de la potasse alcoolique. De même, ils rechercheront si les cinq méthylmorphiméthines sont stéréo-isomères ou si elles présentent des différences de constitution.

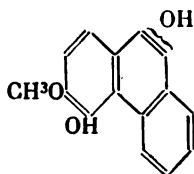
E.-E. BLAISE.

Sur la constitution de la morphine. Constitution de l'oxyméthylmorphiméthine ; R. PSCHORR et H. EINBECK (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1980 ; 11.5.07). — Knorr et Hoerlein ont adressé à la

formule de constitution donnée par Pschorr à la morphine (I) des critiques qui sont basées sur les observations suivantes.

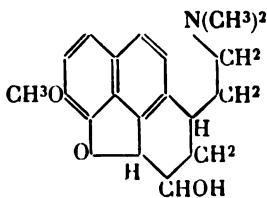


(I).

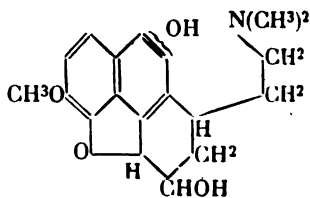


(II).

Si l'on oxyde la codéine par l'acide chromique, le nouvel oxydryle introduit dans la molécule doit se placer sur l'un des deux atomes de carbone pontaux de la chaîne phénanthrénique, car le dédoublement de l'oxycodéine donne l'oxyméthylmorphol (9 ou 10) (II). En outre, l'oxyméthylmorphiméthine qui prend naissance par action des alcalis sur l'iodométhylate de l'oxycodéine possède les caractères d'un diol et ne se dissout pas dans les alcalis; par suite, les atomes de carbone pontaux de la chaîne phénanthrénique doivent être saturés d'hydrogène, non seulement dans la codéine mais encore dans la méthylmorphiméthine (III), et, dans les alcaloïdes morphiniques, c'est un atome de carbone de la chaîne latérale azotée qui doit être fixé sur ces carbones pontaux, mais non pas l'atome d'azote. En réponse à ces critiques, les auteurs montrent que l'oxyméthylmorphiméthine se comporte comme une cétone, ce qui en ferait simplement la forme tautomère de la forme énolique IV.



(III).



(IV).

Le pont phénanthrénique, dihydrogéné dans l'oxycodéine est, par suite non saturé dans l'oxyméthylmorphiméthine.

En outre c'est bien l'atome d'azote et non un atome de carbone de la chaîne latérale qui est fixé sur le pont phénanthrénique, aussi bien dans l'oxycodéine que dans les alcaloïdes morphiniques; en effet, le groupement : $-C(OH)=CH-$ ou $-CO-CH^2-$ ne se forme que par séparation de l'atome d'azote du noyau phénanthrénique et l'oxyméthylmorphiméthine est si analogue à l' α -méthylmorphi-

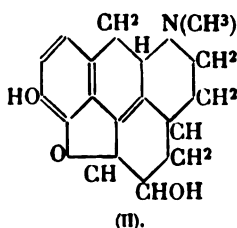
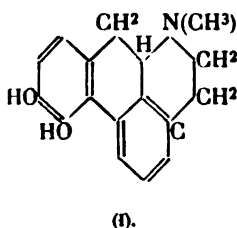
méthine que ces deux corps doivent avoir la même structure. Quant à l'insolubilité de l'oxyméthylmorphiméthine dans les alcalis, elle serait due au voisinage du noyau benzénique hydrogéné qui affaiblirait le caractère phénolique de l'oxhydryle.

La semicarbazone de l'oxyméthylmorphiméthine se forme avec un rendement de 70 à 80 0/0. Elle cristallise dans l'éther acétique en feuillets qui retiennent de l'éther acétique de cristallisation et qui fondent à 106-107°. Après chauffage à 100-118°, le corps se ramollit à 140°, fond à 155° et se décompose à 230°. L'oxime a peu de tendance à cristalliser, mais son chlorhydrate cristallise dans l'alc. en feuillets fondant à 279° en se décomposant. L'oxycodéine, l' α - et la β -méthylmorphiméthine n'ont donné aucun dérivé avec la semicarbazide ni avec l'hydroxylamine.

E.-E. BLAISE.

Sur la constitution de l'apomorphine; R. PSCHORR (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1984; 11.5.07). — On sait que la codéine est l'éther méthylique de la morphine et que la thébaine se distingue de cette dernière en ce qu'elle renferme deux atomes d'hydrogène de moins et deux méthoxyles, au lieu de deux oxhydryles. Par action de l'acide chlorhydrique, la morphine perd une mol. d'eau et se transforme en apomorphine, tandis que dans ces conditions, la thébaine donne, suivant la concentration de l'acide, la thébénine ou la morphothébaine, isomères dont le premier est secondaire et, le deuxième, tertiaire.

D'après Pschorr, Jaekel et Fecht, l'apomorphine, contrairement à la morphine, renferme deux oxhydryles phénoliques; un seul en effet des oxhydryles de la morphine se comporte comme phénolique. Il en résulte que le deuxième oxhydryle phénolique de l'apomorphine a été formé au dépens de l'atome d'oxygène indifférent (oxygène pontal) de la morphine. L'apomorphine aurait donc la constitution I dérivant de la formule de la morphine II.



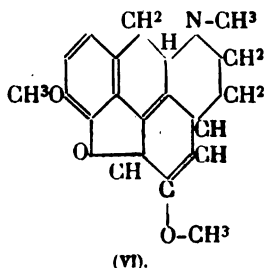
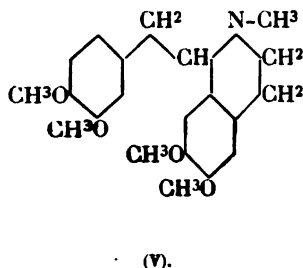
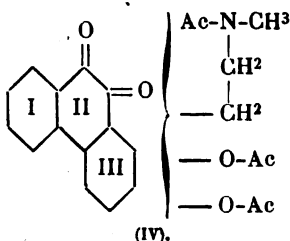
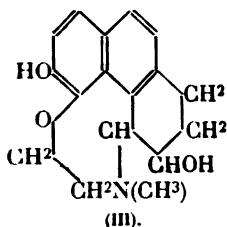
Contrairement à ces formules, et, en faveur de sa formule oxazinique (III) de la morphine, Knorr fait valoir que si la chaîne

azotée de la morphine ne renferme pas aussi d'atome d'oxygène indifférent, la formation d'une hydramine dans le dédoublement de l' α -méthylmorphiméthine devient incompréhensible. Or, il faut remarquer qu'un dédoublement absolument analogue se produit en partant de la thébainone qui, cependant, ne renferme aucun atome d'oxygène indifférent. On est donc obligé d'admettre au sujet de ces deux alcaloïdes, que la chaîne latérale azotée se détache par rupture d'une liaison entre deux atomes de carbone.

On peut considérer que les récents travaux de Knorr, Vongerichten et Freund ont établi avec certitude la position des oxhydyles (3.6) et de l'oxygène pontal (4.5) dans la morphine. D'autre part, le double caractère céto-énolique de l'oxyméthylmorphiméthine (voir extrait précédent) établit que l'atome d'azote de la chaîne latérale azotée est fixé sur l'un des carbones pontaux (9 ou 10) de la chaîne phénanthrénique. Enfin, les recherches qui font l'objet des quatre extraits suivants rendent très vraisemblable la position sur le noyau phénanthrénique de l'atome de carbone qui relie la chaîne latérale azotée à ce noyau.

Constitution de l'apomorphine. — Ce corps est le plus simple des dérivés de la morphine et renferme encore la chaîne cyclique azotée de cet alcaloïde. Par ouverture de la chaîne azotée, il donne des dérivés purement aromatiques. La benzylation introduit trois acidyles, dont deux réagissent sur les deux oxhydyles, tandis que le troisième se fixe sur l'azote par suite de l'ouverture de la chaîne azotée. L'oxydation du dérivé benzoylé conduit à la tribenzoylapomorphine-quinone IV. Comme celle-ci renferme encore tous les éléments de l'apomorphine, il en résulte que les atomes de carbone du noyau II devenus quinoniques ne peuvent porter aucune substitution carbonée dans l'apomorphine. Comme d'ailleurs la chaîne $-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{N}(\text{CH}^3)-$ ne peut être fixée sur le noyau I qui est purement benzénique, elle doit être nécessairement fixée sur le noyau III, par un atome de carbone. Or, dans le dédoublement de l'apomorphine, l'auteur a obtenu antérieurement un acide diméthoxyphénanthrène-carbonique. Si, dans cet acide, on remplace successivement le carboxyle par NH^2 , OH et OCH^3 , on obtient le triméthoxy-3.4.8-phénanthrène qui se forme également dans le dédoublement du thébaol, et dont la constitution a été établie synthétiquement (voir deuxième extrait suivant). Comme, d'ailleurs, la tribenzoylapomorphinequinone présente les mêmes réactions colorées que la diacétylmorphol-quinone (diacétoxy-3.4-phénanthrènequinone), deux groupements benzoylés doivent s'y trouver en ortho et, par suite en position 3 et 4. De là résulte

encore que c'est le méthoxyle en position 8 dans le triméthoxyphénanthrène qui correspond au carboxyle de l'acide diméthoxyphénanthrénecarbonique. Ce carboxyle est donc en position 8 et, comme il correspond lui-même à la chaîne $\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{—N(CH}^3\text{)—}$ celle-ci doit être fixée en 8 par un de ses atomes de carbone.

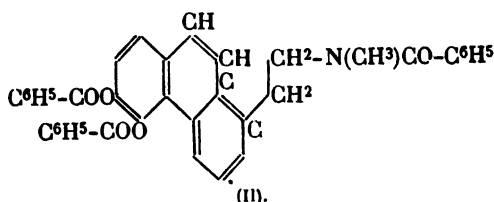
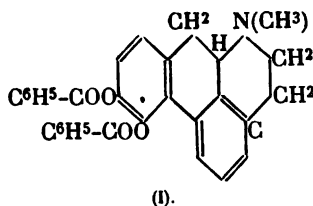


Constitution de la morphine. — De la constitution de l'apomorphine, on ne peut conclure directement à celle de la morphine. En effet, la thébaine, traitée par l'acide chlorhydrique, donne deux bases isomères auxquelles correspondent également deux acides triméthoxyphénanthrénecarboniques, de telle sorte qu'une transposition peut s'être produite au cours de la formation soit de la thébénine, soit de la morphothébaïne. Cette transposition doit porter bien probablement sur le méthoxyle du noyau II, car, les propriétés de la laudanisine, alcaloïde morphinique très voisin (V) rendent invraisemblable le déplacement du point d'attache de la chaîne latérale. Dans cette hypothèse, la morphine doit être représentée par le schéma II, le schéma VI correspondant à la thébaine.

S.-E. BLAISE.

Oxydation de la tribenzoylapomorphine; R. PSCHORR et O. SPANGENBERG (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1995; 11.5.07). — La benzylation de l'apomorphine à froid et en présence d'alcali donne un dérivé dibenzoylé, encore basique et optiquement actif, fournissant un iodométhylate et possédant la constitution I.

A chaud, il se forme au contraire un dérivé tribenzoylé, dépourvu de propriétés basiques et inactif, de constitution II.



Si, dans la solution acétique bouillante de ce dernier, on ajoute de l'acide chromique en solution aqueuse concentrée, on obtient la tribenzoylapomorphine-quinone. Se dépose de sa solution acétique en cristaux jaune rouge, fondant à 178-179°, solubles dans 35 p. d'acétone bouillante, dans 50 p. d'alc. et dans 10 p. d'acide acétique. Phénylhydrazone cristallisant dans l'acide acétique en feuillets rouges, f. 235-236°. L'azine, préparée par action de l'o.-phénylène-diamine cristallise en faisceaux d'aig. jaunes, f. 221-222°. Soluble dans 5 p. d'acide acétique, mais dans 50 p. seulement d'acide acétique à 85 0/0. Si l'on chauffe la tribenzoylapomorphine-quinone avec de l'éthylate de sodium il y a, comme dans le cas du diacétylmorphol, élimination successive des acidydes. La solution se colore en rouge carmin et cette coloration passe au bleu par action de la chaleur, ou sous l'influence du temps. Le liquide renferme alors le sel de sodium de la n.-benzoylapomorphine-quinone. On fait d'abord cristalliser la masse qui se précipite dans l'acide acétique puis dans l'alcool. Prismes jaune-brun noircissant vers 212° et fondant à 218°. La phénylhydrazone cristallise dans l'alcool, brunit vers 150° et fond à 228°.

E.-E. BLAISE.

**Transformation de l'apomorphine en triméthoxy-3.4.8-phé-
nanthrène ; R. PSCHORR, H. EINBECK et O. SPANGENBERG**
(*D. ch. G.*, t. 40, p. 1998 ; 11.5.07). — L'apomorphine a été
méthylée par la méthode de Pschorr et Caro, puis transformée en

acide diméthoxy-3.4.-phénanthrène-carbonique-8. L'éther éthylique se forme en faisant bouillir cet acide pendant 3 heures avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique. Crist. dans 8 p. d'alc. en prismes quadratiques jaunes fondant à 81-83°. Facilement sol. dans les divers dissolvants organiques, sauf l'éther de pétrole. En chauffant cet éther pendant 20 heures avec de l'alcool et de l'hydrate d'hydrazine, à 100°, il se transforme en hydrazide. Celle-ci cristallise dans l'alc. en aig. qui fondent à 194-195°. On met l'hydrazide en suspension dans l'alcool, on ajoute du nitrite d'amyle et de l'acide chlorhydrique et on chauffe de manière à transformer l'azide qui se précipite en uréthane correspondant. L'uréthane se forme avec un rendement de 80 0/0 ; il cristallise dans l'alcool en aig. qui fondent à 164-165°. Pour dédoubler l'uréthane, on le chauffe d'abord avec de l'ammoniaque alcoolique à 10 0/0 puis avec de l'acide chlorhydrique étendu, au bain-marie. Le chlorhydrate du diméthoxy-3.4.-amino-8-phénanthrène se forme dans ces conditions avec un rendement de 80 à 90 0/0. Il cristallise dans l'eau en aig. qui noircissent à 275° et fondent vers 290°. La base libre est solide et cristallise en aiguilles. Le groupement aminé peut être remplacé par un oxhydryle avec un rendement de 60-70 0/0 en opérant dans les conditions suivantes. On dissout 1 p. de chlorhydrate dans 100 p. d'acide acétique à 50 0/0, on précipite la base à l'état de sulfate aussi finement divisé que possible par addition de 25 p. d'acide sulfurique quintinormal et enfin, on diazote au moyen d'une solution demi-normale d'azotite. Au bout de quelque temps, on ajoute 100 p. d'acide acétique et 100 p. d'une sol. aqueuse d'acide sulfureux, puis on fait bouillir jusqu'à cessation de dégagement d'azote. Il ne reste plus qu'à précipiter le diméthoxy-3.4.-oxy-8-phénanthrène par addition d'eau. Cristallise dans l'alc. en prismes fondant à 182-183°. Chauffé avec de la soude, de l'iodure de méthyle et de l'alcool méthylique à 100°, il se transforme en triméthoxy-3.4.8.-phénanthrène avec un rendement de 68 0/0. Ce dernier cristallise aisément dans l'alcool et fond à 138°. Il est identique avec le produit synthétique (voir extrait suivant). Picrate en aig. rouges fondant à 129°, peu stable.

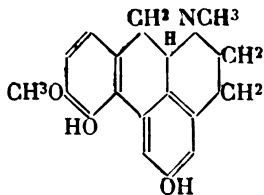
E.-E. BLAISE.

Synthèse du triméthoxy-3.4.8.-phénanthrène ; R. PSCHORR et H. BUSCH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2001 ; 11.5.07). — Le point de départ est la saligénine qu'on transforme d'abord en éther-oxyde méthylique correspondant par action du sulfate de méthyle, en présence de soude aqueuse étendue. La méthylsaligénine est

ensuite transformée en acide o.-méthoxyphénylacétique. Celui-ci est alors condensé avec la méthyl-o.-nitrovanilline. L'o.-méthoxyphénylacétate de sodium séché à 120° est chauffé pendant 48 heures avec 1,5 mol. de ν -méthyl-o.-nitrovanilline, et 5 p. d'anhydride acétique à 120°. On obtient ainsi l'acide α -o.-méthoxyphénylnitro-2-diméthoxy-3.4-cinnamique avec un rendement de 75 0/0. Cet acide cristallise dans l'alcool ou l'acide acétique en prismes qui fondent à 219-221°. Réduit par l'hydrate ferreux en milieu ammoniacal, il fournit l'acide aminé correspondant cristallisant dans l'alcool en rhomboédres jaunes, se ramollissant à 180° et fondant à 189-190°. La diazotation a été effectuée au moyen du nitrite d'amyle, en présence d'acide chlorhydrique alcoolique normal. On ajoute 60 p. d'eau et le diazoïque qui se précipite partiellement sous forme de flocons jaune rouge est décomposé par la poudre de cuivre. Cette réaction conduit à l'acide triméthoxy-3.4.8-phénanthrène-carbonique-9 qui cristallise dans l'alcool en feuillets fondant à 250°. Cet acide, chauffé pendant 5 heures à 220-230° avec 20 fois son poids d'acide acétique perd de l'acide carbonique et donne le triméthoxy-3.4.8-phénanthrène fusible à 138° après cristallisation dans l'alcool méthylique ou éthylique.

E.-E. BLAISE.

Sur la constitution de la morphothébaine ; R. PSCHORR et W. L. HALLE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2004 ; 11.5.07). — De même que l'apomorphine, la morphothébaine fixe trois groupements benzoylés en donnant un produit que l'oxydation transforme en une quinone, sans élimination d'aucun groupement substituant. Ce fait prouve que, contrairement à l'hypothèse de Freund, une fixation carbonée de la chaîne latérale —CH²—CH²—N(CH³)— sur les atomes de carbone pontaux du noyau phénanthrénique est impossible. La morphothébaine aurait dès lors la constitution suivante :



analogue à celle de l'apomorphine. La morphothébaine se forme par action de l'acide chlorhydrique sur la thébaine, comme l'apomorphine par action du même acide sur la morphine, cependant.

il n'y a pas parallélisme entre ces deux réactions : la seconde est une déshydratation tandis que la première est une déméthylation mais toutes deux sont accompagnées de l'ouverture de la chaîne oxydique pontale.

Pour préparer la tribenzoylmorphothébaïne, on fait bouillir le chlorhydrate neutre avec 4 fois son poids de chlorure de benzoyle, jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique. Le rendement est presque quantitatif et le dérivé obtenu, dissous dans le chloroforme et précipité par addition d'éther, fond à 184°. L'oxydation chromique fournit la tribenzoylmorphothébaïne-quinone, mais celle-ci n'a pu être isolée sous forme solide. C'est une huile épaisse et brune dont les solutions sont sensibles à l'action de la lumière. La phénylhydrazone de la quinone forme des aiguilles rouges qui fondent à 227°. L'azine, obtenue par action de l'o.-phénylènediamine sur la quinone cristallise dans l'acide acétique à 80 0/0 en fines aiguilles jaunes fondant à 201°. L'action de l'éthylate de sodium sur la tribenzoylmorphothébaïnequinone donne la n.-benzoylmorphothébaïnequinone. Cristallise dans l'acide acétique ou l'alcool en prismes bruns qui commencent à se modifier à 240° et fondent à 267°. Phénylhydrazone en aig. brun rouge, f. à 271°. Azine en prismes brun clair, f. à 274-275°.

E.-E. BLAISE.

Sur la morphine. Isocodéinone, isomérisation de la codéine de l'isocodéine et de la pseudocodéine; Ludwig KNORR et Heinrich HOERLEIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2032; 11.5.07). — La codéine, traitée par le tribromure de phosphore, donne le bromocodide qui, chauffé avec l'acide acétique, fournit l'isocodéine, fusible à 144°. Si, au contraire, on emploie le trichlorure ou le perchlorure de phosphore, on aboutit à la pseudocodéine, qui fond à 180°. Les auteurs ont recherché si ces trois codéines, ainsi que les cinq méthylmorphiméthines qui en dérivent constituent des isomères de structure ou des stéréo-isomères. Dans ce but, ils ont oxydé l'isocodéine et la pseudocodéine au moyen de l'acide chromique.

Toutes deux donnent la même cétone, isomère de la codéinone et à laquelle est attribué le nom d'isocodéinone. D'autre part l'isocodéinone, par dédoublement, conduit à un dérivé phénanthrénique différent de celui qui correspond à la codéinone. De ces faits, il résulte que l'isocodéine et la pseudocodéine possèdent la même structure et sont stéréo-isomères tandis que ces deux bases sont isomères de structure avec la codéine.

En outre, si l'on transforme l'iso- et la pseudocodéine en dérivés

halogénés et si on réduit ceux-ci, on obtient dans les deux cas le même dérivé qui est identique à la désoxycodéine. Il s'en suit que l'isomérisie entre la codéine, d'une part, et l'iso- et la pseudocodéine, d'autre part, est due à la diversité de position de l'oxhydriyle qui, dans cette réaction, est remplacé par un atome d'hydrogène.

Dans la transformation de la codéine en les bases isomères, il y aurait donc migration de l'oxhydriyle. Cet oxhydriyle, qui est en position 6 dans la codéine passerait en position 7 ou 8 dans l'iso- et la pseudocodéine. Les auteurs font cependant remarquer qu'il n'est pas absolument sûr que le noyau phénanthrénique préexiste dans les alcaloïdes morphiniques, la formation de ce noyau pouvant être due aux réactions qu'on fait subir aux alcaloïdes.

La migration de l'oxhydriyle dans la transformation de la codéine en pseudocodéine se produisant sous l'influence de l'acide sulfurique étendu, il y a lieu de remarquer une fois de plus la grande sensibilité des alcaloïdes morphiniques à l'action des acides et les résultats obtenus dans l'étude de l'apomorphine, de la morphothébaine et de la thébénine ne peuvent conduire à des conclusions en ce qui concerne la morphine, la codéine et la thébaine, car ces dérivés s'obtiennent précisément par action des acides.

L'isocodéinone, comme la codéinone et la thébaine, traitée par l'anhydride acétique à l'ébullition, donne de l'éthanolméthylamine et un dérivé phénanthrénique, toutefois, ce dédoublement ne se produit que dans la proportion de 20 0/0, le reste passant à l'état de triacétylthébénine.

La codéinone et l'isocodéinone peuvent donc toutes deux, quoique isomères de structure, être transformées en dérivés de la thébénine, et, par suite il faut que dans l'une des deux réactions, il se soit encore produit une transposition. Il est vraisemblable que celle-ci se produit dans la transformation de la codéine ou de la thébaine en thébénine par action de l'acide chlorhydrique : il y aurait migration de l'oxhydriyle 6.

La détermination de la position de l'oxhydriyle de la thébénine aurait une importance particulière, car dans la formation du thébénol, c'est l'atome d'oxygène de cet oxhydriyle qui intervient dans la constitution de la chaîne furanique (ou analogue) et, par suite, de sa position on pourrait tirer des conclusions en ce qui concerne le point d'attache de la chaîne latérale azotée.

Les relations qui existent entre l'isocodéinone et la thébénine ont également de l'intérêt en ce qui concerne l'isomérisie entre la thébénine et la morphothébaine.

Les auteurs espèrent pouvoir déterminer la position de l'oxy-

dryle dans l'iso- et la pseudocodéine. L'iodométhylate de l'isocodéinone a déjà pu être dédoublé par chauffage avec de l'alcool, et le produit non azoté qui prend naissance est un méthyltrioxyphénanthrène isomère de celui qu'on obtient en partant de la codéinone.

Lorsque le triméthoxyphénanthrène correspondant aura été préparé on pourra le comparer au triméthoxy-3.4.8-phénanthrène qui est connu. S'il y avait identité, l'oxhydryle serait en 8, sinon, il occuperait la position 7.

Isocodéinone. — L'iso- ou la pseudocodéine sont dissoutes dans l'acide sulfurique à 25 0/0 et on ajoute l'acide chromique assez rapidement pour que la température s'élève à 60°. La nouvelle base est isolée sous forme de son chromate qui est peu soluble et qu'on décompose ensuite par la soude. Avec la pseudocodéine, le rendement en isocodéinone brute atteint 35 0/0, mais avec l'isocodéine, le rendement est notablement plus faible et il se produit d'abord un composé huileux. La cétone cristallise aisément dans l'alc. et fond à 174-175°; $[\alpha]_D^{15} = -25$ (sol. dans l'alc. à 99°). Sol. dans 8 p. d'alc. bouillant et 50 p. d'alc. froid; la sol. sulfurique, faiblement colorée en jaune rouge se colore en rouge à chaud. L'oxime est amorphe, elle est facilement sol. dans l'alc., les acides étendus et les alcalis. La semicarbazone cristallise dans l'alc. en aiguilles qui fondent à 180° avec dégagement gazeux. L'isocodéinone est notablement plus stable vis-à-vis de l'acide chlorhydrique que la codéinone et la thébaine. Tandis que celles-ci se transforment rapidement en thébénine, l'isocodéinone exige un chauffage prolongé au bain-marie, avec de l'acide chlorhydrique concentré, pour se transformer en bases phénoliques solubles dans les alcalis. La nature des bases qui se forment ainsi n'a pas encore été déterminée, mais le chlorhydrate « acide » de la morphothébaine ne s'y trouve pas.

A l'égard de l'anhydride acétique, l'isocodéinone se comporte aussi différemment de la codéinone et de la thébaine. Tandis que ces dernières sont complètement dédoublées par une ébullition de quelques heures, au bout de 8 h. l'isocodéinone ne s'est dédoublée que dans la proportion de 20 0/0, en donnant de la méthyléthanolamine. La majeure partie du produit est transformée en triacétylthébénine.

L'iodométhylate de l'isocodéinone se précipite quantitativement lorsque l'on chauffe pendant quelque temps le mélange des composants en présence d'alcool. Aiguilles se décomposant vers

220°; $[\alpha]_D^{15} = -12$ (sol. aq.). N'est pas décomposé par une courte ébullition avec l'eau. Plus stable que l'iodométhylate de la codéine, mais transformé par la soude bouillante en une base phénolique cristalline qui se décompose vers 235°. En chauffant l'iodométhylate pendant 10 h. avec de l'alcool à 160-170°, on obtient un méthylidioxyphénanthrène dont le dérivé diacétylé fond à 155-156°. Parmi les produits basiques du dédoublement, on a pu isoler l'éther diméthylamino-éthylrique facile à caractériser par son chloraurate.

E. E. BLAISE.

Sur la morphine; diméthoxy-3.4-aminophénanthrène-9; Ludwig KNORR et Heinrich HOERLEIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2040; 11.5.07). — Le méthylidiacétoxyphénanthrène fusible à 202°, qu'on peut obtenir à partir de la dichlorométhylmorphiméthine de Knorr et Schneider ou de l'oxycodéine, donne, par oxydation, la méthylacétylmorpholquinone (méthoxy-3-acétoxy-4-phénanthrènequinone). On doit, par conséquent le considérer comme constituant le méthoxy-3-diacétoxy-4.9 (ou 4.10) phénanthrène. Ce corps ayant un certain intérêt au point de vue de la constitution de la morphine, les auteurs ont cherché à préparer le triméthoxy-3.4.9-phénanthrène en partant de l'acide diméthylmorpholcarbonique (diméthoxy-3.4-phénanthrène-carbonique-9), afin de pouvoir comparer ce triméthoxyphénanthrène avec celui qui pourrait être obtenu en partant du méthoxydiacétoxyphénanthrène.

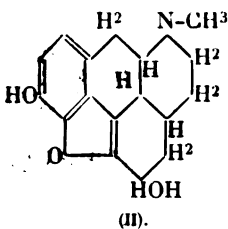
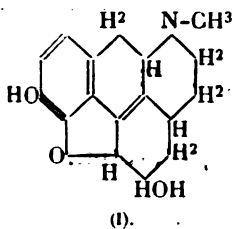
L'éther diméthylmorpholcarbonique $C^{19}H^{18}O^4$ cristallise en prismes fondant à 80°. Traité à l'ébullition pendant 6 h. avec une solution alcoolique d'hydrate d'hydrazine, il se transforme en hydrazide qui se dépose de sa sol. alcoolique sous forme de cristaux mal formés, fusibles à 207-208°. L'action de l'azotite de sodium en milieu acétique, transforme l'hydrazide en azide : feuillets se décomposant vers 85°. L'ébullition de l'azide avec de l'alcool fournit l'uréthane de l'amino-9-diméthylmorphol (diméthoxy-3.4-phénanthrylcarbamate-9 d'éthyle). Cristallise dans l'alc. en aiguilles groupées, fusibles à 145°. Le dédoublement de l'uréthane par la potasse alcoolique bouillante conduit au diméthoxy-3.4-amino-9-phénanthrène. Liquide huileux, sol. dans l'éther. Chlorhydrate en aiguilles, presque insol. dans l'eau chaude, un peu plus sol. dans l'alcool. Le sulfate est également peu soluble. La transformation du dérivé aminé en dérivé phénolique a présenté des difficultés spéciales, et, par suite du manque de matière, les recherches ont du momentanément être arrêtées.

E. E. BLAISE.

Sur la morphine. Oxyméthylmorphiméthine (cétodihydro-méthylmorphiméthine); Ludwig KNORR et Heinrich HOERLEIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2042; 11.5.07). — De même que Pschorr, les auteurs ont constaté que l'oxyméthylmorphiméthine possède les caractères d'une cétone et par suite il convient mieux de lui donner le nom de **cétodihydrométhylmorphiméthine**. D'autre part, il a été reconnu que contrairement aux données antérieures, l'acétylation ne donne qu'un dérivé monoacétylé. Iodhydrate cristallisant dans l'eau en aiguilles qui se décomposent vers 270°. Bromhydrate se déposant de sa sol. aqueuse en aig. ou en feuillets quadratiques, se décomposant à 280-285°. Iodométhylate. Par contre, l'oxycodéine fournit un dérivé diacétylé dont l'iodhydrate cristallise en aig. rayonnées, noircissant vers 200° et se décomposant à 230°.

L'atome d'oxygène introduit dans la codéine au cours de sa transformation en oxycodéine est donc bien sous forme oxhydrylée dans ce corps, mais non plus dans l'oxyméthylmorphiméthine, et il ne reparait sous forme d'oxhydryle phénolique fixé sur un carbone phénanthrénique pontal, que lorsqu'on dédouble cette dernière base par action de l'anhydride acétique. L'oxime de la cétodihydrométhylmorphiméthine est liquide, comme l'a indiqué Pschorr, mais son iodométhylate cristallise dans l'alc. en feuillets brunissant vers 250° et se décomposant à 270°. Enfin les auteurs font remarquer que les iodhydrates des bases morphiniques cristallisent aisément et peuvent être utilisés pour l'isolement de ces bases. L'iodhydrate de la cétodihydrométhylmorphiméthine fond à 220°.

Etant donnés les résultats précédents qui concordent exactement avec ceux que Pschorr a obtenus, les auteurs abandonnent l'idée antérieurement émise que la chaîne latérale de la codéine devait être fixée par un de ses atomes de carbone sur un des carbones pontaux du noyau phénanthrénique. Toutefois, ils proposent de transformer la formule donnée par Pschorr (I) en la suivante (II).

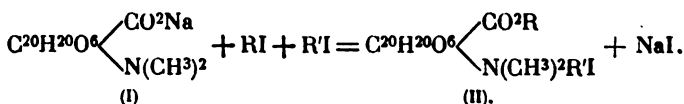


On comprendrait mieux ainsi que l'oxyméthylmorphiméthine se

comporte comme une cétone et non comme un composé oxhydrlé à caractère phénolique.

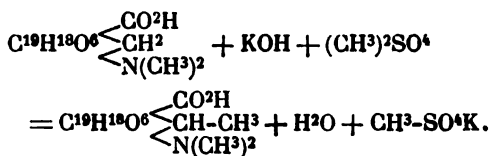
E. E. BLAISE.

Recherches sur la narcéine ; Martin FREUND (*D. ch. G.*, t. 40, p. 194 ; 26.1.1907). — L'auteur a attribué à la narcéine la formule de constitution I. L'alcaloïde fixe facilement les dérivés halogénés, par son groupement diméthylaminé, et, d'autre part, lorsqu'on le traite par les alcools, en présence des acides, le carboxyle qu'il renferme est facilement éthérifié. L'action des iodures alcooliques sur le sel de sodium, en suspension dans l'éther à lieu d'après le schéma suivant :



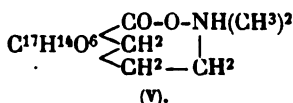
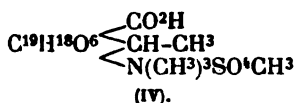
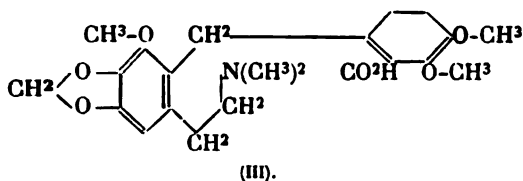
Par contre, l'auteur rectifie une donnée antérieure. Lorsqu'on fait réagir un iodure alcoolique sur la narcéine sodée en présence d'un alcool, celui-ci n'intervient pas dans la réaction comme il l'avait indiqué antérieurement. C'est ainsi que l'action de l'iodure de méthyle sur la narcéine, en présence d'alcool méthylique ou d'alcool éthylique donne le même produit. La combinaison mentionnée antérieurement, $\text{C}^{23}\text{H}^{20}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{NO}^2\text{CH}^3\text{I}$ obtenue par action de l'iodure de méthyle en présence d'alcool éthylique, fusible à 203°, n'est pas autre chose que le dérivé diméthylé impur, et qui, purifié, fond à 208-209°.

Les produits de l'action des dérivés halogénés alcooliques sur la narcéine sodée ont été considérés par Freund et Frankforter comme constituant des dér. halogénés alcool. d'éthers de la narcéine. D'après Tembach et Jager, au contraire, ce seraient des dér. halogénés alcool. d'alcoylnarcéines. Les atomes d'hydrogène du groupement méthylénique de la narcéine seraient acides et l'alcoylation porterait sur ce groupement méthylénique. Avec le sulfate de méthyle, par exemple, on aurait d'abord la réaction suivante :

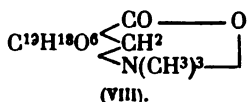
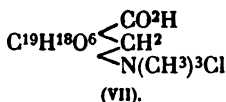
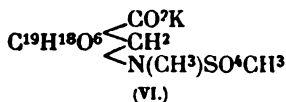


L'alcoylnarcéine serait ensuite transformée en sel quaternaire (IV). En réalité, le groupement méthylénique de la narcéine ne

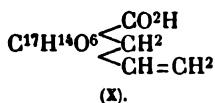
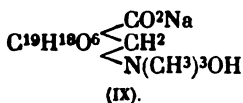
serait pas acide. Le groupement diméthylaminé de la narcéine, neutralisé par le carboxyle dans la base libre (V), entre tout d'abord en réaction avec l'agent d'alcoylation. Il y a ouverture de la chaîne bétainique, et formation d'un produit d'addition (VI) soluble dans l'eau, mais de cette solution, on peut précipiter le sel quaternaire (VII) par saturation au moyen de l'acide chlorhydrique.



Quant à la méthylnarcéine de Tambach et Jager qui se forme par action des alcalis sur ce sel quaternaire, ce doit être simplement le bétaine (VIII).

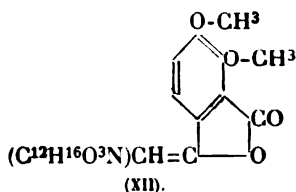
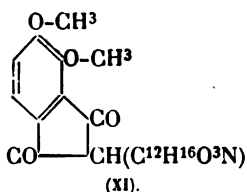


à laquelle correspond le sel de sodium (IX). S'il s'agissait en effet véritablement d'alcoylnarcéines, celles-ci devraient être stables vis-à-vis des alcalis comme la narcéine elle-même. Or, les alcalis, à l'ébullition déterminent très facilement le dédoublement en amines tertiaires et acide narcéonique (X).



D'autre part, les sels de narcéinium de Tambach et Jager, traités par les alcalis, donnent précisément le même acide narcéonique et pas d'acides alcoylnarcéoniques. Il en résulte donc que l'alcoyle n'est nullement fixé sur le groupement méthylénique de la narcéine, mais qu'il en étherifie simplement le carboxyle.

Un autre fait a encore conduit Tambach et Jager à admettre la mobilité d'un atome d'hydrogène dans le groupement méthylénique de la narcéine, c'est qu'en traitant l'alcaloïde par l'oxychlorure de phosphore, il y a élimination d'eau et formation d'un composé nommé par eux aponarcéine et auquel ils ont attribué la constitution d'une indanedione (XI).



Or, cette aponarcéine, traitée par les alcalis, régénère la narcéine, elle doit donc constituer simplement la lactone (XII). D'ailleurs, traitée par la méthode de Gabriel, elle se transforme réellement en l'indanedione (XI), ce qui établit sa nature lactonique.

Afin d'établir une plus grande conformité entre le nom et la constitution, l'auteur donne à l'aponarcéine de Tambach et Jager le nom de lactonarcéine et, d'autre part, au composé XI, le nom de narcindonine.

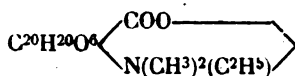
Action des dér. halogénés alcool. sur la narcéine sodée. — L'action de l'iodure de méthyle, en présence d'alcool méthylique ou éthylique donne le même iodométhylate d'éther méthylique, qui fond à 208-209°. Le dérivé éthylé correspondant cristallise aisément dans l'eau et retient une mol. de dissolvant, il fond hydraté à 141°. Par cristallisation dans l'alcool, la mol. d'eau est remplacée par une mol. d'alcool de cristallisation qu'un chauffage à 120° n'élimine pas. Les données de Tambach et Jager, d'après lesquelles la narcéine sodée, chauffée avec de l'alcool méthylique donnerait l'éther méthylique de la narcéine sont inexacts, le sel reste inaltéré. — La narcéine se combine à 100° à l'iodure de méthyle. L'iodométhylate, décrit antérieurement comme liquide a pu être obtenu sous forme cristalline. Il forme des aiguilles à aspect d'amiante peu solubles dans l'eau et fondant à 207°. — En faisant bouillir la narcéine avec la quantité équimol. de sulfate de méthyle, en présence d'alc., on obtient le méthylsulfate : $C^{23}H^{27}NO^+ \cdot SO^3H \cdot O \cdot CH^3$. Celui-ci fond à 200-201°, il est décomposé par l'eau et, par dissolution dans l'acide chlorhydrique, on obtient au bout de peu de temps un précipité de chlorhydrate de narcéine. Si, en même temps que le sulfate de méthyle on fait réagir la quantité équimoléculaire d'alcali, le produit, traité par l'acide chlorhydrique, donne le

chlorométhylate de narcéine fusible à 243° et que l'iodure de potassium transforme en iodométhylate correspondant. Ces deux sels, soumis à l'ébullition avec de la potasse à 33 0/0 donnent les mêmes produits de dédoublement qui sont : de l'acide iodhydrique ou chlorhydrique, de la triméthylamine et de l'acide narcéonique (X). L'acide, chauffé rapidement, fond à 217°, c'est-à-dire un peu plus haut qu'il n'avait été indiqué antérieurement. — En faisant réagir deux molécules de sulfate de méthyle sur la narcéine sodée, il se forme un corps fusible à 184-186° et qui constitue le méthylsulfate de l'éther méthylique de la narcéine. Traité par l'iodure de potassium, il donne l'iodure fusible à 208-209°.

Si on remplace le sulfate de méthyle par le sulfate d'éthyle, les résultats obtenus sont absolument analogues. Le sel



fond à 231°, il est décomposé par ébullition avec les alcalis et donne de l'acide narcéonique. Traité avec précaution par les alcalis, il fournit une base fondant à 175-177° et qui doit constituer la bétaine



Ethérifié par l'acide chlorhydrique, il donne l'éther correspondant fusible à 218-219°. Ce dernier peut encore être obtenu par action du chlorure d'argent sur l'iodéthylate de l'éther éthylique. — En faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'éther éthylique de la narcéine, l'auteur n'a pas obtenu la combinaison décrite par Tambach et Jager comme fondant à 191-193°, mais l'iodéthylate fusible à 141 ou 181° suivant qu'il renferme une mol. d'eau ou une mol. d'alcool de cristallisation (voir ci-dessus).

Si l'on chauffe 10 gr. du chlorhydrate de l'éther éthylique de la narcéine avec 18 cc. d'éthylate de sodium à 50/0, et si l'on élimine la narcéine régénérée en la précipitant par un courant d'acide carbonique, on obtient une solution qui, concentrée, laisse déposer la narcindonine (XI) sous forme de tables présentant la couleur de l'azobenzène. Le rendement est de 4 à 5 gr. Les cristaux renferment une demi-mol. d'eau et fondent à 168-169°, après dessiccation à 110°, ils fondent à 174°. Le même produit prend naissance quand on fait réagir le méthylate de sodium sur la lactonarcéine (XII).

E.-E. BLAISE.

Sur l'oxyde de brucine ; A. PICTET et G. JENNY (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1172; 23.3.07). — Comme la strychnine, la brucine se dissout dans l'eau oxygénée, à une douce chaleur et donne un amino-N-oxyde. Par refroidissement, l'oxyde se précipite en prismes de formule : $C^{23}H^{28}O^5N^2 + 4\frac{1}{2}H^2O$ et f. à 124-125°, à l'état hydraté. Anhydre, ce composé fond à 199° en se décomposant. Les vapeurs résultant de la décomposition colorent un copeau de sapin en rouge. L'oxyde est facilement sol. dans l'alc. et le chloroforme, insol. dans l'éther, l'éther de pétrole et le benzène. L'eau froide le dissout assez abondamment, la solution est neutre au tournesol et à la phthaléine et possède une forte saveur amère. L'évaporation lente de la solution fournit de gros cristaux qui appartiennent au système rhombique, comme ceux de l'oxyde de strychnine, mais ne sont pas isomorphes avec ces derniers. L'oxyde de brucine donne avec l'acide azotique, le chlorure stanneux, le sulfure d'ammonium, l'acide sulfureux et le bichromate de potasse les mêmes réactions colorées que la brucine elle-même. Le produit brut colore en outre l'empois d'amidon ioduré en bleu, mais plusieurs dissolutions dans l'eau, ou un chauffage de la solution avec de la mousse de platine, font disparaître cette réaction qui doit par conséquent être attribuée à la présence d'une impureté, peut-être un peroxyde. Le même fait s'observe avec l'oxyde de strychnine et, au sujet de ce dernier, les auteurs rectifient de la manière suivante les données antérieures : l'oxyde hydraté pur fond à 207° et, anhydre, à 216-217° ; en outre, ses sels ne précipitent pas, en effet, par l'ammoniaque, mais seulement en solution étendue.

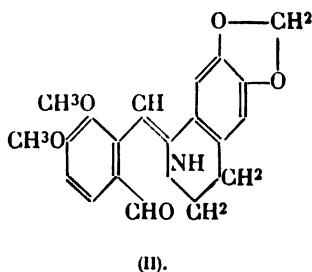
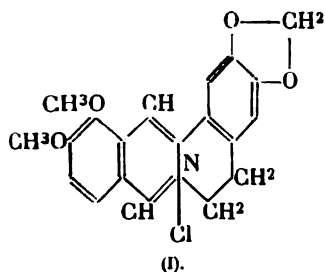
L'oxyde de brucine est intégralement transformé en brucine par action de l'acide sulfureux, en solution aqueuse, il est faiblement lévogyre : $[\alpha]_D^{27} = -1,66$. Ses propriétés physiologiques sont comparables à celles de l'oxyde de strychnine : c'est un paralysant analogue au curare, mais qui ne provoque pas de crampes, il est d'ailleurs beaucoup moins toxique que la strychnine et la brucine.

L'oxyde de brucine est une base mono-acide, ses sels sont plus solubles dans l'eau que ceux de l'oxyde de strychnine et cristallisent hydratés, contrairement à ces derniers. Ils sont lévogyres comme l'oxyde lui-même et transformés par l'acide sulfureux en sels de brucine. Chlorhydrate + H^2O , se dépose dans un mélange d'alcool et d'éther sous forme d'une poudre cristalline qui fond au-dessus de 300°, assez sol. dans l'eau et l'alc., $[\alpha]_D^{28} = -11,17$ à $-13,95$. Chloroplatinate : cristaux rouge orangé, fondant au-dessus de 300°. Nitrate + H^2O , cristallise en prismes et se décompose vers 240°, $[\alpha]_D^{30} = -11,36$ (sol. aq.). L'acide sulfurique détermine dans

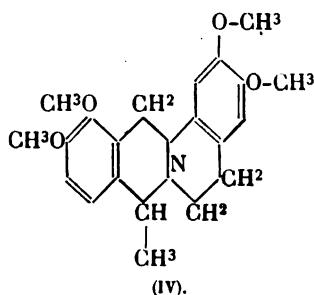
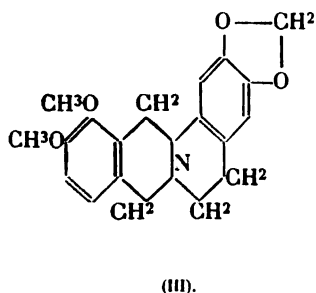
la solution hydroalcoolique de l'oxyde la précipitation d'un sulfate acide qui fond au-dessus de 300°. Le picrate forme des aiguilles jaunes, peu sol. dans l'eau froide, prenant une coloration rouge orangé par dessiccation à l'air et détonant par action de la chaleur.

E.-E. BLAISE.

Homologues de la berbérine et de la canadine ; Martin FREUND et Fritz MAYER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2604 ; 8.8.07). — D'après Gadamer, les sels de berbérine répondent au type isoquinoléine-ammonium (I) tandis que l'alcaloïde lui-même serait une aldéhyde (II), le berbérinal. La canadine n'est pas autre chose qu'un tétrahydroberbérine (III) ; on peut l'obtenir par hydrogénation de la berbérine, et réciproquement, son oxydation fournit la berbérine.

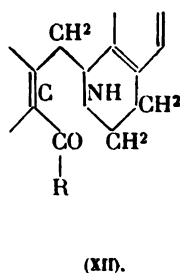
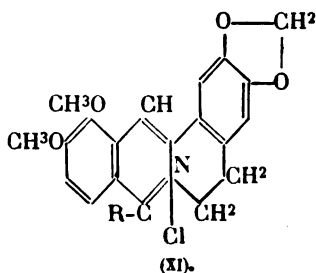
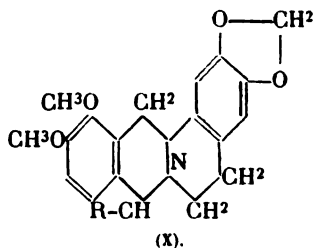
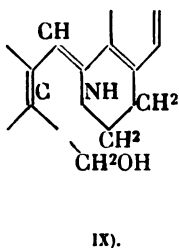
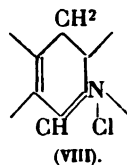
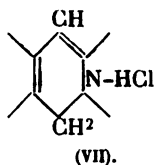
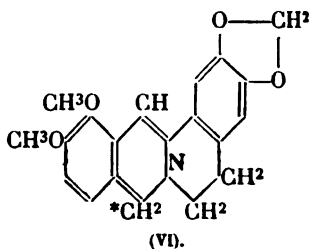
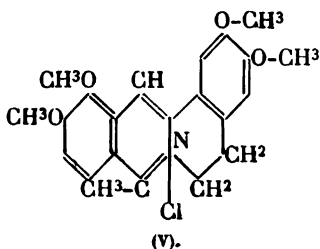


Il y a enfin entre la corydaline (IV) et la déhydrocorydaline (V), la même relation qu'entre la canadine et la berbérine.



La réduction des composés I et V peut s'effectuer en deux phases dont la première consisterait simplement dans la fixation

de deux atomes d'hydrogènes sur une double liaison isoquinoléique, ce qui conduit à deux complexes possibles : VII et VIII.



Dans la série de la berbérine, le premier de ces complexes a été réalisé par Gadamer en traitant l'alcaloïde par la potasse, ce qui, outre l'acide correspondant, donne l'alcool IX se transformant par déshydratation en dihydroberbérine (VI). Des homologues de cette base, alcoylés à l'atome de carbone marqué d'un astérisque peuvent être préparés par action des dérivés organomagnésiens sur le berbérinal ou sur les sels de berbérine. On pouvait donc s'attendre à ce que ces homologues, hydrogénés, fixeraient deux

atomes d'hydrogène pour donner des homologues de la canadine (X) renfermant deux atomes de carbone asymétriques et pouvant exister sous deux formes racémiques. En fait, la propyldihydroberbérine a donné deux propyltétrahydroberbérines différentes mais dont le dédoublement n'a pas été possible jusqu'ici. D'autre part, en enlevant deux atomes d'hydrogène aux alcoyldihydroberbérines, on obtient des homologues de la berbérine (XI).

Les bases correspondant à ces derniers sels, cétones du type (XII) n'ont pu être obtenues sous forme solide.

Chlorhydrate de l' α -méthyltétrahydroberbérine. — Se prépare en dissolvant la base dans l'alc. et précipitant par l'acide chlorhydrique. Cristallise dans l'alc. étendu en aig. qui fondent à 264° mais se ramollissent avant cette température. Plus sol. dans l'alc. chaud que dans l'eau chaude. Par un chauffage de 3 heures avec de l'iode et de l'alcool, ou mieux, par oxydation au moyen du brome en solution acétique, ce sel se transforme en α -méthyldihydroberbérine.

L'iodhydrate cristallise dans l'alc. étendu en aiguilles jaune d'or qui, séchées à 110° se décomposent à 255-260°. Le nitrate s'obtient en traitant l'iodure par le nitrate d'argent. Aig. jaune clair, plus facilement sol. dans l'eau, qui, séchées longtemps à 140°, se décomposent à 240-250°. L' α -éthylidihydroberbérine se prépare en traitant le chlorhydrate de berbérine par le bromure de magnésium-éthyle, chauffant au bain-marie pendant assez longtemps la solution étherée, puis décomposant par l'eau et l'acide chlorhydrique.

Cristallise dans l'alc. en feuillets fondant à 164-165°. Iodhydrate en feuillets bruns, f. 223°. L'éthyltétrahydroberbérine a été obtenue par réduction électrolytique de la base dihydrogénée, en employant une cathode de plomb et en opérant en solution dans l'alcool additionné d'acide sulfurique à 30 0/0. Cristallise dans l'alc. en feuillets ou prismes, f. 151-152°. Chlorhydrate se ramollissant à 220° et fondant avec décomposition à 245°. L' α -éthylberbérine se forme par oxydation de la base dihydrogénée au moyen du brome ou de l'iode. C'est une masse brune, amorphe, facilement sol. dans le benzène, l'alc. et l'éther. Iodhydrate cristallisant en aig. jaune d'or dans l'alc., se colorant à 230° et se décomposant à 248°. Nitrate plus sol. dans l'eau que l'iodure et commençant à se décomposer à 240°. — La propyldihydroberbérine s'obtient comme son homologue inférieur mais en partant de l'iodure de propyle-magnésium. Cristallise dans l'alc. en feuillets jaunes fusibles à 132°. Iodhydrate en feuillets jaunes, f. 207°. L' α -propyltétrahydroberbérine

préparée par réduction électrolytique est un mélange de deux bases : α et pseudo-. La séparation est difficile et repose sur ce que le nitrate pseudo- est un peu plus difficilement sol. dans l'alc. L' α -propyltétrahydroberbérine cristallise dans l'alc. en prismes à fluorescence jaune verte, et fond à 111-114°. Nitrate se décomposant à 203-212°. Chlorhydrate facilement sol. dans l'alc. étendu, à chaud, cristallisant en aig. et se décomposant à 230-240°. *Pseudo-propyltétrahydroberbérine*. Cristallise dans un mélange d'alc. et de benzène en tables fondant à 177-179°. Nitrate se décomposant à 200°. Chlorhydrate un peu moins sol. dans l'alc. étendu et chaud que son isomère, se décompose vers 245°. L'oxydation de la base n'a pu être réalisée qu'au moyen du brome en milieu acétique. L' α -propylberbérine donne un iodhydrate cristallisant en aiguilles jaune d'or, brunissant à 230°, se ramollissant à 240° et se décomposant à 246°.

Suivent des données au sujet de l'action physiologique des composés étudiés.

E. E. BLAISE.

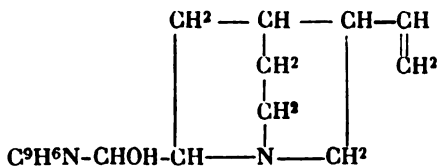
Contribution à l'étude des alcaloïdes du quinquina ; G. ROHDE et A. ANTONAZ (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2329 ; 8.6.07). — Rohde et Schwab avaient observé que, lorsqu'on fait réagir l'éthylate de sodium et le nitrite d'amyle sur une solution de méthylquinotoxine dans l'alcool absolu, il se précipite, comme produit accessoire, des aiguilles jaunes. Celles-ci sont constituées par le sel de sodium de l'acide quinique. La méthylquinotoxine subit donc, dans ces conditions particulières de nitrosation un dédoublement partiel dû à l'action oxydante du nitrite d'amyle, mais ce dédoublement exige la transformation préalable en sel de sodium. Le point d'attaque de l'agent d'oxydation est évidemment la double liaison qui s'établit par suite de la formation du sel $-\text{CO}-\text{CH}^2 \rightarrow -\text{C}(\text{ONa})=\text{CH}$. Le dédoublement devient d'ailleurs quantitatif si l'on fait réagir deux mol. de nitrobenzène sur le sel de sodium en présence d'alc. absolu. Comme la méthylquinotoxine, la quinotoxine et la cinchotoxine donnent dans ces conditions de l'acide quinique avec un rendement quantitatif. Comme autres produits formés, dans le cas de la quinotoxine, les auteurs ont trouvé l'azoxybenzène, l'oxalate d'aniline, des bases secondaires et une autre base qu'il n'a pas été possible d'amener à un état de pureté convenable pour des recherches ultérieures. La méthylquinotoxine n'a donné qu'une résine, la nitrosoquinotoxine et la benzènesulfamide de la cinchotoxine sont restées inaltérées; quant à l'iodométhylate de la cinchotoxine, il ne réagit pas non plus à la

température ord., mais si l'on chauffe, il se dédouble en donnant des produits qui n'ont pas encore été étudiés. La benzène-sulfamide de la cinchotoxine se prépare par action du chlorure benzène-sulfonique sur la cinchotoxine, en présence de soude étendue, en excès. Cristaux blancs, fondant à 108-109°. Facilement sol. dans le benzène, le chloroforme, l'alcool chaud et l'alc. amylique, peu soluble dans l'alc. froid et l'éther. Se résinifie par action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique mais se solidifie de nouveau par action consécutive des alcalis.

L'isonitrosométhylquinotoxine n'est pas transformée par action du nitrobenzène et de l'éthylate de sodium et ce fait a conduit les auteurs à penser que le groupement isonitrosé n'occupe nullement une position médiane entre les deux noyaux (pipéridique et quinoléique) qui se rencontrent dans les toxines, mais doit être voisin du noyau quinoléique. Comme le groupement isonitrosé se place en α par rapport au carbonyle, le dédoublement devient ainsi impossible et on comprend aussi pourquoi il ne se forme pas de méroquinène.

Cela explique aussi que, même en présence d'un excès de nitrite d'amyle, la méthylquinotoxine et la mono-isonitrosométhylquinotoxine ne fournissent pas de dérivé di-isonitrosé.

En ce qui concerne la formation de lépidine dans le dédoublement de la cinchonine, au moyen de l'acide phosphorique, les auteurs font remarquer qu'en dehors de la transposition admise par Rahe et Ritter, on peut considérer ce dédoublement comme normal, à condition d'admettre que la cinchonine est un alcool secondaire et non pas tertiaire, fournissant la cinchotoxine par un mécanisme tel que le suivant :

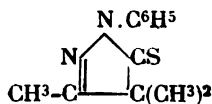


(Dans ces schémas, les tirets doivent être considérés comme se raccordant au reste de la molécule.)

E. E. BLAISE.

Sur les thiopyrazolones; R. STØRMER et D. JOHANNSEN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3701-3703 ; 28.9.1907). — A l'occasion de recherches faites par l'un des auteurs et Martinsen sur la réduction des pyrazolones en pyrazols au moyen du tribromure de phosphore, on avait examiné comment se comportait envers ce réactif la *phényl-1-triméthyl-3.4.4-pyrazolone*; comme la réaction n'avait pas apparemment conduit au résultat désiré, les auteurs ont repris cette étude en employant comme réducteur le pentasulfure de phosphore; ils ont constaté qu'il se formait bien, à température suffisamment élevée un pyrazol, mais en même temps et spécialement à basse température, de la *triméthyl-3.4.4-thio-5-pyrazolone*. Ils ont étendu leurs recherches aussi à d'autres pyrazolones.

En chauffant donc la pyrazolone préparée par l'action de la *phénylhydrazine* sur l'éther diméthylacétylacétique, avec du pentasulfure de phosphore, au bain d'huile à 140°, puis décomposant le produit de la réaction par l'eau et distillant à la vapeur d'eau, on obtient la *phényl-1-triméthyl-3.4.4-thio-5-pyrazolone*



Ce produit crist. dans l'alcool en longs prismes jaunes, F. 45-46°; il dist. sous 12 mm. P. à 187-190° et se dissout facilement dans les dissolvants usuels, ainsi que dans les acides concentrés.

Son *di-iodométhylate* fond à 210-215°, le *seldouble de platine de son chlorométhylate* à 235-237°.

La *phényl-1-méthyl-3-diéthyl-4.4-thio-5-pyrazolone* s'obtient le mieux en traitant la pyrazolone correspondante en solution dans le xylène, à 115°, par le pentasulfure de phosphore en poudre fine. Ce dérivé crist. dans l'alcool en prismes jaunes, F. 80°.

La *phényl-1-méthyl-3-thio-5-pyrazolone*, préparée de même, est en crist. blancs, F. 109°, et a déjà été obtenue par une autre méthode par Michaelis et Pander. Le rendement est de 40 à 50 0/0 de la théorie.

F. REVERDIN.

Action de l'éthylamine sur l'isatine ; C. HASLINGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3598-3600 ; 28.9.1907). — L'auteur a entrepris l'étude de l'action des bases ammoniacales les plus simples de la série grasse sur l'isatine et les isatines substituées, réaction qui a été peu étudiée jusqu'à présent.

Il a commencé ces recherches par l'étude de l'action de l'éthyl-

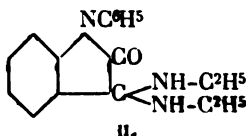
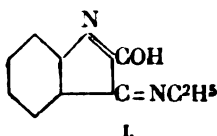
amine sur l'isatine et ses produits de substitution et il a constaté dès le début que déjà à froid il se formait trois espèces de combinaisons, l'une jaune, les autres incolore et verte.

La réaction s'accomplit en introduisant sur la substance réduite en poudre fine, une quantité déterminée de la solution alcoolique ou aqueuse à 33 0/0 d'éthylamine; elle a lieu à froid, mais dans un cas cependant, celui de la dibromisatine, on a dû étendre davantage la sol. alcoolique et chauffer légèrement.

Les trois classes de combinaisons se dissolvent dans l'acide sulfurique conc., la jaune en rouge à violet rouge, la verte en bleu, la blanche en incolore. L'acide chlorhydrique fumant fournit aussi des réactions caractéristiques.

L'auteur a préparé les combinaisons suivantes :

Isatine-β-éthylimide (form. I)



Elle se forme par l'action de la solution d'éthylamine à 33 0/0 sur un poids égal d'isatine. Il se dépose au bout de peu de temps des crist. jaunes, F. 152°.

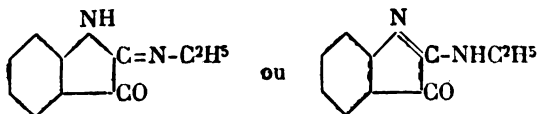
Di-β-éthylamino-N-éthylpseudoisatine (form. II). On l'obtient en employant la quantité quadruple d'éthylamine, sous la forme de cristaux blancs, dont la sol. se décompose rapidement, même à froid, avec élimination d'éthylamine; cette substance est très stable en revanche envers l'acide sulfurique.

Monobromisatine-β-éthylimide. Ce produit, F. 167°, présente les mêmes caractères que le dérivé non bromé et a été préparé en partant de la monobromisatine. Son *sel de potassium* est en aig. fines et rouges; il est immédiatement décomposé par l'eau.

Dibromisatine-β-éthylimide. Mêmes caractères, F. 175°.

Di-β-éthylamino-N-éthylpseudodibromisatine. Substance blanche qui est — contrairement aux produits analogues préparés avec l'isatine ou la monobromisatine — très stable envers les acides et les dissolvants.

Dibromisatine-α-éthylimide (ou amide)



Lorsqu'on abandonne pendant longtemps la dibromisatine avec une sol. d'éthylamine il se dépose à côté de la substance blanche des crist. verts à reflets de cantharide ; ce produit vert se dissout dans l'alcool en violet rouge, il correspond à la form. $C^{10}H^8Br^2N^2O$ et est isomère de la substance jaune ; si dans cette dernière le groupe éthyliminé occupe la position β , il doit dans le composé vert occuper la position α .

F. REVERDIN.

Contribution à la connaissance du pourpre antique du murex brandaris P. FRIEDLAENDER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, 991-996; 14.8.1907). — Les données que nous possédons sur le pourpre antique, matière colorante la plus importante des temps reculés, sont très sommaires. Cette couleur était extraite de certains mollusques, mais on n'est pas encore bien d'accord sur sa véritable nuance ; il semble que le pourpre antique était plus violacé que ce que nous nommons ainsi aujourd'hui. La recette de la teinture des étoffes en pourpre s'est entièrement perdue lors de la migration des peuples, et n'a pas été retrouvée depuis. Ce n'est qu'au XVIII^e siècle qu'on s'est préoccupé d'étudier les mollusques producteurs de pourpre. Lacaze-Duthiers a montré que la mat. colorante renfermée dans les organes des mollusques se développe sous l'influence de la lumière qui exerce une action photochimique. L'auteur a réussi à préparer synthétiquement une mat. col. rouge, analogue à l'indigo et renfermant du soufre, c'est le thio-indigo qui présente quelque analogie avec le pourpre. Dans le but d'identifier les deux substances, l'auteur a isolé la mat. col. contenue dans les glandes de mollusques de l'Adriatique appelés *murex brandaris* et *m. trunculus*. Les glandes extraites des animaux, sont exposées au soleil pour développer la couleur, puis sont mises à digérer avec HCl étendu au B. M. jusqu'à siccité ; la masse violette est essorée, lavée à l'alcool et l'éther qui enlèvent ainsi les mucilages et laissent la mat. colorante. Par extraction à l'anisol ou au tétrachlorure d'acétylène au Soxhlet on obtient une faible quantité d'une mat. col. cristallisée en aiguilles foncées (750 animaux ont fourni 0^{gr},15 de substance). Ce corps diffère de l'indigo, mais forme comme lui une cuve ; il se rapproche du thio-indigo mais pourtant n'est pas identique avec lui car il ne contient pas de soufre.

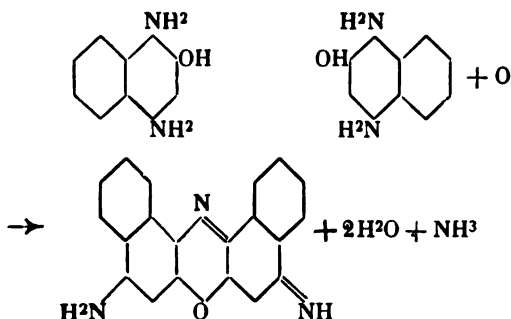
A. WAHL.

Contribution à la connaissance des matières colorantes oxaziniques ; R. NIETZKI et V. BECKER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3397-3400 ; 28.9.1907). — Wolf et plus tard Schalk, qui ont travaillé

sur le nitro-1-acétamino-4- β -naphtol et sur son produit de réduction, le diamino-1.4- β -naphtol, ont remarqué que lorsqu'on chauffe ce composé avec de l'acétate de soude il se colore en bleu intense.

Ce diamidonaphtol correspond comme constitution à la diamine obtenue par réduction du nitrosodiméthyl-m.-aminophénol, diamine qui, d'après l'observation de Möhlau, se transforme facilement en couleur oxazinique. Il donne un *chlorhydrate* biacide stable, mais si l'on cherche à en isoler la base, il se colore rapidement sous l'influence de l'oxygène de l'air en brun et paraît fournir des combinaisons quinone-imidiques. Ce chlorhydrate sec attaque les muqueuses et se dissout dans l'eau chaude en violet bleu. Si l'on ajoute à cette solution une petite quantité d'alcali ou de l'acétate de soude et qu'on chauffe à l'ébullition, il se forme la matière colorante bleue dont il est question ci-dessus.

Le résultat des analyses a confirmé la supposition qu'elle avait pris naissance par la condensation de deux molécules de diamidonaphtol avec élimination d'une molécule d'ammoniaque, d'une molécule d'eau et de deux atomes d'hydrogène.



Ce composé est donc le Bleu Nil le plus simple de la série du naphthalène et doit être considéré comme une *diamidonaphtoxazone*. Il teint le coton mordancé au tannin, mais son peu de solubilité en rend l'emploi difficile. Ses solutions dans l'alcool et dans l'acide acétique crist. sont douées d'une magnifique fluorescence rouge. En substituant au diamidonaphtol ci-dessus l'acide *diamidonaphtol-sulfonique* $\text{NH}_2.\text{OH}.\text{NH}_2.\text{SO}_3\text{H}$ 1.2.4.6, on obtient l'ac. *diamidonaphtoxazone-disulfonique*, matière colorante difficilement soluble dans l'eau et qui se fixe sur laine en bain acide avec une nuance bleue.

F. REVERDIN.

Action de l'hydroxylamine sur les safranones; O. FISCHER et F. ROEMER (D. ch. G., t. 40, p. 3406-3411; 28.9.1907). — Le

composé qui prend naissance par l'action de l'hydroxylamine sur l'isorosindone en sol. alcaline est une *aminoisorosindone* (*Bull.*, (4), t. 2, p. 644 et 1326); d'après les travaux récents de Kehrmann et Prager, il paraissait probable qu'il possédât une structure asymétrique. Les recherches consignées dans le mémoire dont nous rendons compte confirment cette dernière hypothèse.

Les auteurs ont en effet fait la synthèse de la méthoxy-isorosindone en partant du nitrosogaïacol et de la phényl- β -naphtylamine; d'autre part, ils ont obtenu des fluorindines en partant de l'ami-no-isorosindone et des o.-diamines, tandis qu'une amino-isorosindone symétrique aurait dû donner des fluorindines substituées.

Ils ont en outre trouvé, pour ce qui concerne l'amidation d'autres safranones au moyen de l'hydroxylamine, que le safranол ne donne pas cette réaction, tandis que l'éther du safranол réagit.

On n'a obtenu d'amidation ni avec la rosindone, ni avec l'o.-méthoxy-isorosindone, ni avec la B-o.-méthylisorosindone, en sorte que l'on en peut déduire que l'hydroxylamine agit comme agent d'amidation sur les safranones, seulement dans le cas où les deux positions « ortho » relativement à l'oxygène quinonique sont libres.

Les auteurs ont donc préparé l'*o*-méthoxy-isorosindone en ajoutant, à froid, de l'acide chlorhydrique concentré à une sol. de nitrosogaïacol et de β -phénylnaphtylamine dans l'alcool absolu; après avoir laissé le tout en réaction pendant une heure, l'addition d'éther à cette solution provoque la précipitation d'une poudre crist. rouge orange constituée par le chlorhydrate de méthoxy-isorosindone. La base correspondante fond vers 296°; sa sol. alcoolique jaune rougeâtre est douée d'une légère fluorescence rouge feu, ce qui la distingue de l'éther méthylique du naphthosafranол auquel on l'avait crue à tort identique. Elle est bien, en revanche, d'après les expériences des auteurs, identique à la combinaison méthylée de l'oxy-isorosindone.

En faisant réagir sur l'éther du safranол en sol. dans l'alcool absolu le chlorhydrate d'hydroxylamine en sol. aqueuse conc. en présence de lessive de soude, les auteurs ont préparé l'*éther éthylique de l'o*-aminosafranол $C^{20}H^{17}N^3O^2$, qui est en feuillets bruns à reflet vert, F. vers 250°, et dont la sol. jaune brun tire au vert jaune par add. d'acide acétique ou d'acide chlorhydrique conc.

L'*éther méthylique* correspondant est plus difficilement sol. dans l'alcool, mais il ressemble beaucoup à l'éther éthylique.

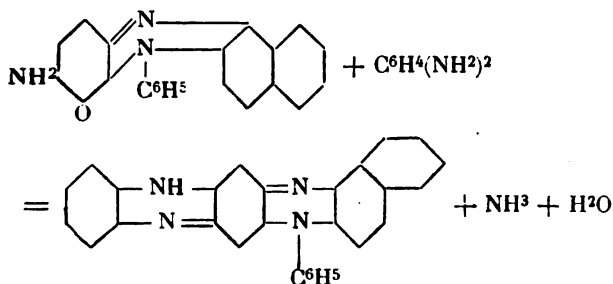
L'*o*-anilido-isorosindone, préparée par l'action du chlorhydrate d'aniline et de l'aniline sur l'o.-amino-isorosindone, est en aig.

bronzées, très difficilement sol. dans l'alcool, plus facilement dans le benzène ; sa sol. dans l'acide sulfurique conc. est bleue, virant peu à peu au violet par add. d'eau. Elle fond à 282-284°.

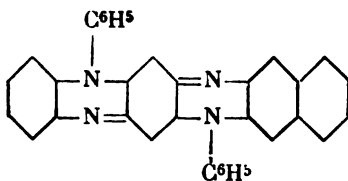
Lorsqu'on chauffe pendant 2 à 3 heures sous pression à 140-150° l' amino-isorosindone avec de l'o.-phénylène-diamine et du chlorhydrate d'o.-phénylène-diamine en présence d'alcool absolu, il se forme une substance qui se dissout dans l'acide acétique crist. en bleu, dans l'acide sulfurique conc. en bleu vert virant au bleu par add. d'eau et qui est très difficilement sol. dans les dissolvants ordinaires ; cette base, qui présente tous les caractères des fluorindines, est une *naphto-fluorindine* qui a pris naissance avec élimination d'ammoniaque et d'eau.

Cette même base prend aussi naissance par l'action de l'o.-phénylène-diamine et de son chlorhydrate sur le chlorhydrate d'isorosindone. Enfin elle se forme encore plus facilement au moyen du chlorhydrate d'isorosinduline et de l'o.-phénylène-diamine. Une autre naphtofluorindine, désignée par les auteurs sous le nom de *naphtofluorindine verte*, se forme par l'action de l'o.-aminodiphénylamine sur l'o.-amino-isorosindone ou sur l'isorosindone. La base en question crist. dans la diméthylaniline en prismes vert foncé ; elle est presque insol. dans l'alcool, le benzène, le xylène, etc., plus facilement sol. dans la pyridine, la quinoléine et la diméthylaniline. L'acide sulfurique. conc. la dissout en vert bleu.

La première de ces naphtofluorindines prend naissance en vertu de l'équation suivante :



La seconde (naphtofluorindine verte) correspond à la formule



On obtient aussi un dérivé vert de la fluorindine en faisant réagir l'o.-naphtylènediamine sur l'amino-isorosindone ainsi que sur l'isorosinduline.

Les sol. de ces nouvelles fluorindines sont peu fluorescentes, mais les sol. dans l'acide sulfurique, ainsi que dans la pyridine et autres dissolvants analogues, sont fortement dichroïques; le peu de fluorescence qu'elles présentent est conforme à l'observation du même genre faite par Nietzki et Vollenbruck avec les naphthofluorindines qu'ils ont décrites précédemment (*Bull.*, (3), t. 34, p. 433).

F. REVERDIN.

CHIMIE ANALYTIQUE

Méthode alcalimétrique pour doser le tungstène dans les aciers; S. C. LIND et B. C. TRUEBLOOD (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 477-481; 4.1907). — On attaque l'acier par l'acide nitrique et le chlorate de potasse; et par les méthodes habituelles, en ayant soin de laver par décantation, on recueille le mélange de silice et d'acide tungstique. On traite par un excès de solution de potasse N : 5, et avec la phénolphthaléine, on revient avec de l'acide chlorhydrique N : 5. 1 cc. de solution alcaline N : 5 = 0^{sr},0184 de tungstène. Résultats très satisfaisants.

O. BOUDOUARD.

Méthode chimique pour déterminer l'acide phosphorique utile dans les sols; A. de SIGMOND (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 929-936; 6.1907). — On détermine la *basicité du sol* par la quantité d'acide nitrique neutralisée par le sol (nombre de mgr. de N²O⁵ pour neutralisation de 25 gr. de sol). Puis, avec cette donnée, on prépare une solution pour dosage de l'acide phosphorique qu'on précipite à l'état de phosphate ammoniacomagnésien; l'acidité initiale de la solution est telle qu'elle doit contenir de 200 à 1000 mgr. de N²O⁵ par litre.

Des essais comparatifs de culture en grand et en petit ont été faits sur les sols analysés. L'auteur conclut que l'acide phosphorique du sol est d'autant moins efficace que la basicité du sol est plus grande; il serait heureux si des essais conduits suivant sa méthode pouvaient être faits par de nombreux chimistes sur des terres différentes, mais bien connues.

O. BOUDOUARD.

Détermination colorimétrique du fer; H. N. STOKES et J. R. CAIN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 409-443; 4.1907). — On extrait le sulfocyanate ferrique de sa solution aqueuse avec un mélange d'alcool amylique et d'éther, et on procède par comparaison avec une solution titrée de fer; on emploie un colorimètre spécial dont on trouvera la description au mémoire original; cet appareil permet l'extraction des sels par un dissolvant donné.

Les auteurs décrivent les méthodes qui leur permettent de concentrer le fer et de le débarrasser de toute substance empêchant le dosage; le fer est finalement dissous dans de l'acide sulfocyanique. La disparition de la couleur du sulfocyanate ferrique est évitée par l'emploi de persulfate, et la formation de solutions amyliques décolorées est évitée en saturant l'acide sulfocyanique par le sulfocyanate mercurique [il se forme un sel double de formule $(\text{CNS})^2\text{Hg}, 2\text{CNSH}$].

O. BOUDOUARD.

Détermination colorimétrique du titane; J. H. WALTON Jr. (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 481-485; 4.1907). — On fond le composé titanifère avec du peroxyde de sodium, dans des creusets de nickel ou d'argent; on reprend par l'eau, filtre et acidifie par l'acide sulfurique; il se développe une coloration rouge. On compare à une solution titrée de titane. On ajoute aux solutions à examiner quelques cc. d'acide phosphorique.

O. BOUDOUARD.

Procédé simple permettant de montrer la coloration de faibles quantités de substances peu colorées, son emploi dans l'analyse microchimique; EMICH et DONAU (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 825-830; 14.8.1907). — Ce procédé consiste à enfermer le liquide à examiner dans un tube capillaire à parois épaisses que l'on place ensuite sous le microscope en l'obturant par une lame de verre. La lumière traverse l'espace capillaire longitudinalement; cet appareil est appelé : *capillaire coloriscopique*, il permet de relever des traces de colorations produite par exemple par 2 millionnièmes de milligramme de bleu méthylène, par la réaction colorée de la diphenylamine produite par 10 millionnièmes de mgr d'ac. nitrique, etc.

A. WAHL.

Détermination des anions par la méthode électrolytique; J. H. HILDEBRAND (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 447-545; 4.1907). — Ce travail montre qu'il est maintenant possible de doser, non seulement les halogènes, mais aussi des anions tels que CO_3 , CNS, $\text{Fe}(\text{CN})_6$, etc.; l'analyse électrolytique de sels, dont le dosage des

constituants par les anciennes méthodes était long, devient ainsi extrêmement facile et rapide.

L'auteur décrit l'appareil qu'il emploie; les anodes rotatives sont préférables aux anodes fixes; les résultats numériques relatifs aux chlorure, bromure, iodure, sulfocyanate de sodium, aux ferrocyanure et ferricyanure de potassium, sont satisfaisants. L'analyse de sels, comme le carbonate de sodium, donne une confirmation intéressante de l'existence dans la solution d'un groupe tel que CO_3 ; un essai d'analyse a été fait également sur le phosphate trisodique.

O. BOUDOUARD.

Séparation électrolytique des métaux par l'emploi d'une anode rotative; Julia LANGNESS (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 459-472; 4.1907). — Ce travail met en évidence la rapidité avec laquelle peuvent être effectuées des analyses électrolytiques si l'on fait usage d'anode rotative.

Métaux étudiés : cuivre, argent, platine, palladium, rhodium : il faut moins de 10 minutes pour effectuer un dépôt métallique.

Mélanges étudiés : or-platine, or-palladium, cuivre-platine, argent-platine, argent-cuivre, argent-cuivre-platine, argent-nickel, argent-zinc; il faut au plus 30 minutes pour une opération.

O. BOUDOUARD.

Précipitation électrolytique du cuivre en présence d'un cyanure alcalin; Anna L. FLANIGEN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 455-459; 4.1907). — Jusqu'ici on a évité l'emploi des cyanures alcalins dans l'électrolyse du cuivre par suite de leur action dissolvante sur les électrodes en platine. L'auteur précise les conditions qui permettent d'opérer en présence d'un cyanure; il recommande de plus l'usage d'une cathode rotative. Cette méthode est particulièrement intéressante, car souvent dans les analyses, le cuivre est obtenu sous forme de sulfure soluble dans les cyanures alcalins.

O. BOUDOUARD.

Effet de l'acide sulfurique sur le dépôt des métaux quand on emploie une cathode de mercure et une anode rotative; L. G. KOLLOCK et E. F. SMITH (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 797-806; 6.1907). — Expériences faites avec le zinc, le cuivre, le cadmium, le fer, le nickel, le cobalt, cadmium-aluminium, cadmium-magnésium, cadmium-chrome, cuivre-aluminium. Courant de 2 ampères sous tension variant de 2 à 4,5 volts. La durée de l'analyse augmente avec la quantité d'acide sulfurique présent.

O. BOUDOUARD.

Détermination électrolytique de l'étain par l'emploi d'une anode rotative; L. F. WITMER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 473-477; 4.1907). — L'électrolyte était le sulfure d'ammonium, et il faut au plus 30 minutes. On facilite le dépôt du métal en chauffant l'électrolyte; la présence de polysulfures est à éviter, et il devra y en avoir aussi peu que possible dans la solution.

O. BOUDOUARD.

Emploi d'une anode rotative dans la précipitation électrolytique de l'uranium et du molybdène; E. T. WHERRY et E. F. SMITH (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 806-808; 6.1907). — Très bons résultats obtenus pour l'uranium en présence d'acétate de sodium (4 amp. sous 12 volts à 50°) ou de carbonate de sodium (5 amp. sous 15 volts à la température ordinaire), — pour le molybdène en présence de sulfate et d'acide sulfurique (5 amp. sous 16 volts).

O. BOUDOUARD.

Action de l'acide iodhydrique bouillant sur les alcoyles fixés à l'azote; G. GOLDSCHMIEDT (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1063-1068; 25.9.1907). — Dans des communications antérieures, l'auteur a pu montrer que le dosage des groupes alcoylés fixés à l'oxygène donne quelquefois des résultats inexacts; cela tient à ce que l'action de IH peut également s'exercer dans certains cas sur les alcoyles fixés à l'azote. Un assez grand nombre de substances méthylées à l'azote ont été chauffées pendant 12 h. avec IH, et on a dosé l'iodure de méthyle éliminé. Voici les résultats obtenus au bout de ce temps :

la N-méthyl- α - γ - γ -triméthyltriméthylène-imine		
a éliminé.....	5.4	0/0 de son méthyle
la N-éthyl- α - γ - γ -triméthyltriméthylène-imine		
a éliminé.....	2.5	—
la méthyl-di- α - γ - γ -triméthyltriméthylène-imine		
a éliminé.....	7.0	—
la méthylpropyl-di- α - γ - γ -triméthyltriméthylène-imine		
a éliminé..	20.5	—
le méthyl-2-diméthylaminopentène-4 a éliminé.	4.4	—
le phényl-1-méthylaminobutanol-3 a éliminé..	0.0	—

On voit que tous ces composés alcoylés à l'azote ont leur azote fixé à un carbone tertiaire; dans tous ces cas il y a eu élimination plus ou moins considérable de l'alcoyle. L'auteur a encore comparé l'allure de dérivés d'amines aromatiques; la monométhylamine, après 16 h. 1/2 a perdu 3.4 0/0 de son méthyle, la diméthylaniline, au bout de 17 h. 1/2 a perdu 3.9 0/0 et l'iodure de triméthylphé-

nylammon. (iodométhylate de diméthylaniline) a perdu déjà au bout de 2 h. 6.50/0; enfin la tétraméthylbenzidine a perdu après 11 h. 1/2 7.02 0/0.

A. WAHL.

Détermination des alcools supérieurs dans les liquides distillés ; P. SCHIDROWITZ (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 561-566 ; 4. 1907). — D'après l'auteur, les procédés empiriques, tels que celui de Røse, n'ont qu'une application limitée, c'est-à-dire qu'ils peuvent être excellents pour un alcool et très mauvais pour un autre. La méthode Allen-Marquardt peut, au contraire, être appliquée à toute substance, quoiqu'elle donne toujours des résultats trop bas; toutes les méthodes actuelles ont ce défaut. Actuellement, il n'y a pas de procédé parfait.

O. BOUDOUARD.

Défécation des sucres bruts par le sous-acétate de plomb anhydre ; W. D. HORNE (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 926-929 ; 6. 1907). — Réponse à la critique de M. Pellet; l'auteur maintient ses conclusions.

O. BOUDOUARD.

Unification des méthodes de réduction du sucre ; P. H. WALKER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 541-554 ; 4. 1907). — Continuation du travail de Munson et Walker (*Am. chem. Soc.*, t. 28, p. 663). Les expériences ont été faites avec le lactose et le maltose; il y a accord satisfaisant entre les nombres trouvés et les nombres calculés par la formule

$$y = a + bx + cx^2$$

dans laquelle y est le poids d'oxyde cuivreux, x le poids de sucre réduit, a , b et c des coefficients propres à chaque sucre.

O. BOUDOUARD.

Inversion du saccharose par le nitrate mercurique acide ; C. B. COCHRAN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 555-556 ; 4. 1907). — Des essais faits sur le lait ont donné des résultats concordants : 12.14 0/0 trouvé au lieu de 12.28 contenu; 12.80 et 12.80; 6.33 et 6.40.

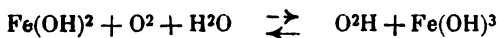
O. BOUDOUARD.

CHIMIE GÉNÉRALE

Nouvelles recherches sur les poids atomiques ; Th. W. RICHARDS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2767-2779 ; 22.6.1907). — Conférence faite à la Société chimique allemande le 1^{er} juin 1907 ; en exposant les difficultés du problème de la détermination des p. at., l'auteur est amené à parler de son *néphélomètre* (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 8, p. 269 ; Richards et Wells, *Am. chem. Journ.*, t. 31, p. 235, et t. 35, p. 510 ; *Bull.* (4), t. 34, p. 96), qui sert à apprécier la quantité de traces de ppté resté en suspension dans un liquide, et aussi d'un petit appareil pour dessécher dans n'importe quel gaz une substance à peser. Il fournit des détails sur des déterminations qu'il vient d'effectuer du rapport $\text{NO}^3\text{Ag} : \text{Ag}$; il trouve, pour la valeur la plus probable de ce rapport, 157.479, ce qui, si l'on admet $N = 14.01$, conduit à $\text{Ag} = 107.88$ au lieu de 107.93, trouvé par Stas.

L. BOURGEOIS.

Etude cinétique de l'autoxydation du bicarbonate ferreux en solution dans l'eau ; G. JUST (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3695-3701 ; 28.9.1907). — L'auteur a mesuré les vitesses d'oxydation à l'aide d'un courant d'oxygène dilué dans une proportion connue de CO^2 , d'une sol. de carbonate ferreux ppté au sein de l'eau chargée de CO^2 . Discutant les résultats de ces mesures, il trouve que la vitesse d'oxydation (à la T constante de 25°) est en raison directe de la concentration en sel ferreux, en raison directe de la pression de l'oxygène et en raison inverse du carré de la pression de CO^2 . Il conclut que l'oxygène agit à l'état de mol. O^2 et non d'atome, que 1 équiv. de fer consomme pour s'oxyder 1 mol. d'oxygène et qu'en même temps 3 équiv. d'oxygène sont rendus actifs :



L. BOURGEOIS.

Sur la mesure de la pression lors d'une distillation dans le vide ; J. REIFF (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 153-154 ; 1.1908). — Article de polémique. L'auteur trouve que la méthode employée par Ubellohde pour la mesure de pressions très faibles est inexacte.

P. CARRÉ.

Contribution à la recherche de la limite d'explosion dans des mélanges gazeux ; N. TECLU (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 212-223 ; 18.3.1907). — La détermination de la limite d'explosion de différents gaz dans l'air a été effectuée à l'aide d'un eudiomètre spécial décrit dans l'original et elle a donné les résultats ci-dessous :

	Limite inférieure gaz 0/0.	Limite supérieure gaz 0/0.
Hydrogène.....	9.73-9.96	62.75-63.58
Gaz d'éclairage.....	4.36-4.82	23.35-23.63
Gaz des marais.....	3.20-3.67	7.46- 7.88
Acétylène.....	1.53-1.77	57.95-58.65

F. MARCH.

Chaleur spécifique des solides à volume constant; loi de Dulong et Petit; G. N. LEWIS (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1165-1168 ; 8.1907). — Par application des lois de la thermodynamique et se servant des données connues, on peut calculer la chaleur spécifique des solides à volume constant. L'auteur arrive à formuler ainsi la loi de Dulong et Petit : dans les limites d'erreurs expérimentales, à 20°, la chaleur atomique à volume constant est la même pour tous les éléments solides dont les poids atomiques sont plus grands que celui du potassium. O. BOUDOUARD.

Les points de fusion des éléments du groupe de fer par une nouvelle méthode de radiation ; G. K. BURGESS (*Chem. News*, t. 97, p. 28-31 ; 1.1908) — L'auteur a effectué cette détermination par une méthode de radiation basée sur la mesure de l'intensité d'une radiation monochromatique particulière du platine ou d'autres substances (*Phys. Rev.*, 1906, t. 22, p. 359) ; il a trouvé les résultats suivants :

Fer.....	1505°
Chromé.....	1489
Cobalt.....	1461
Nickel.....	1435
Manganèse.....	1207

A. HÉBERT.

Sels hydratés fondus comme dissolvants dans la cryoscopie; J. LIVINGSTON, R. MORGAN et H. K. BENSON (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1168-1175 ; 8.1907). — L'emploi de sels hydratés conduit à des poids moléculaires semblables à ceux observés avec

l'eau; cependant si la substance dissoute a un ion commun avec le dissolvant, l'ionisation est diminuée ou empêchée.

Les constantes sont respectivement 45,0 pour $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ($F=29^{\circ}48$) — 26 pour $\text{LiNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ ($F=29^{\circ}88$) — 38,5 pour $\text{Na}_2\text{CrO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ ($F=19^{\circ}92$). La chaleur latente de fusion du nitrate de lithium est 70, 6 cal. gr.

L'acide acétique et les alcools, dans $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$, donnent des poids moléculaires croissants si la concentration augmente. Ce résultat est dû à la chaleur absorbée lorsque les solutions sont diluées.

O. BOUDOUARD.

Détermination des poids moléculaires par les coefficients de partage; J. LIVINGSTON, R. MORGAN et H. K. BENSON (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1176-1179; 8.1907). — Les substances étudiées dans ce travail sont celles qui absorbent de la chaleur en se dissolvant, et montrent des variations des poids moléculaires avec la concentration.

Les poids moléculaires de l'alcool éthylique et de l'acide acétique dans l'éther sont les mêmes que dans l'eau; le résultat est le même pour les déterminations dans le chlorure de calcium et le nitrate de lithium fondus. Le poids moléculaire de l'alcool dans le benzène, déduit du coefficient de partage, varie beaucoup moins avec la concentration que lorsqu'il est calculé par la méthode cryoscopique.

O. BOUDOUARD.

Sur l'influence de l'enchainement cyclique sur le degré de stabilité de combinaisons complexes; L. TSCHUGAEFF (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 153-169; 26.2.1907). Etude de l'influence de la structure cyclique sur le degré de stabilité des comb. complexes formées par les sels métalliques avec les diamines, amidines, amidoximes, amino-acides, dioximes, oxy-acides et dicétones 1.3.

F. MARCH.

L'origine de la couleur dans les composés organiques; P. MAY (*Chem. News*, t. 96, p. 283-285 et 295-296; 12.1907). — Articles d'ordre théorique.

A. HÉBERT.

Contribution à l'étude du goût (I); C. Th. BECKER et R. O. HERZOG (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 496-505; 3.8.1907). — Si l'on pose égale à 100 l'intensité de sapidité de HCl , on trouve pour les autres acides les valeurs suivantes : ac. nitrique < 100; ac. trichloracétique 76; ac. formique 84; ac. lactique 65;

ac. acétique 45.4; ac. butyrique 32. Pour les hydrates de carbone, on a obtenu la série que voici : saccharose > lévulose > lactose = dextrose > maltose > galactose. Les concentrations que voici ont encore pu être distinguées de l'eau pure : acides, solution $N \times 0.5$ à 1.10^{-4} ; bases, sol. $N 10^{-4}$; sels, sol. $N \times 0.5 - 1.10^{-3}$; hydrates de carbone, sol. $N 10^{-2}$.

E. LAMBLING.

Sur le pouvoir rotatoire des solutions ; T. S. PATTERSON et David THOMSON (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1243-1259; 4.1907). — Polémique entre Walden et les auteurs. Ces derniers montrent, par l'étude de l'éther diméthylque de l'acide acétylmalique, que la variation du pouvoir rotatoire d'une substance avec les solvants dans lesquels elle se trouve dissoute, n'est pas en rapport avec la variation du poids moléculaire déterminée par l'ébullioscopie de ces solutions comme le croit Walden. Nous ne pouvons reproduire ici les tableaux qui résument les nombreuses mesures effectuées.

P. CARRÉ.

Sur la racémie partielle ; A. LADENBURG et Leo FISCHL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2279-2281; 6.1907). — Les auteurs signalent un nouveau cas de racémie partielle, observé sur le tartrate acide de brucine $C^{23}H^{26}N^2O^4 \cdot C^6H^6O^6 + 2.1/2 H^2O$. La température de transformation a été trouvée de 44° par la méthode des solubilités; à cette température, 100 gr. d'eau dissolvent : 3,626 p. du mélange des bitartrates d. et l. et 3,628 p. de racémate, nombres très voisins.

Le tartrate neutre de brucine n'est pas dédoublé à la température ordinaire, ni à des températures plus élevées; il cristallise avec $9H^2O$.

P. CARRÉ.

Actions chimiques de la lumière ; H. STOBBE (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 388-393; 2.1908). — L'auteur rappelle tout d'abord les différentes hypothèses qui ont été faites relativement aux actions de la lumière et de la chlorophylle, dans le phénomène d'assimilation de CO^2 par les plantes. Il cite ensuite les actions chimiques connues de la lumière, et il étudie la façon dont se comporte le *triphénylfulgide*. Ce composé, qui se présente en poudre jaune orangé devient brun à la lumière et reprend sa couleur primitive dans l'obscurité; si on l'expose plusieurs fois de suite à la lumière et à l'obscurité, il se colore de moins en moins. Il est plus sensible à la lumière bleue qu'à la lumière blanche, ce qui confirme la loi de Grotthus, d'après laquelle un corps n'est influencé que par

les radiations qu'il absorbe. Le triphénylfulgide existe donc sous deux formes, B, brun noir qui n'est stable qu'à la lumière, et A, orangé qui n'est stable qu'à l'obscurité et à la lumière jaune ou orangée. — Le tétrachloracétylnaphtalène existe aussi sous deux formes phototropes, B, rouge violet, stable à la lumière et A, blanc, stable à l'obscurité et à la lumière jaune ou verte. Lors du retour de la forme B à la forme A, les corps phototropes dégagent l'énergie qu'ils ont absorbée, sous une forme encore indéterminée; ils peuvent être considérés comme des accumulateurs d'énergie lumineuse.

P. CARRÉ.

Sur la substance mère du radium; O. HAHN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4415-4420; 9.11.1907). — L'activité du radium diminuant de moitié en 2600 ans environ, tout le radium originairement présent dans l'écorce terrestre serait épuisé depuis longtemps s'il ne se régénérât pas à mesure. D'après l'auteur, cette faculté de régénérer le radium est dévolue à une substance qui accompagne constamment le thorium. En effet, ayant mesuré l'activité de diverses préparations de thorium d'âge connu, il trouve qu'elles sont d'autant plus radio-actives qu'elles sont plus anciennes.

Ainsi 100 gr. de nitrate de thorium renfermaient les quantités suivantes évaluées en grammes de bromure de radium, suivant la date de la préparation :

Toute récente.....	3×10^{-11}
Juillet 1906.....	$5,5 \times 10^{-9}$
Février 1920.....	$2,8 \times 10^{-9}$
Février 1900.....	$4,1 \times 10^{-9}$

L'auteur admet que, au bout de quelques années, une fois l'équilibre établi entre la création et la destruction du radium, 100 gr. de nitrate de thorium, renfermant la matière productrice du radium, contiennent une quantité de ce métal qui, évaluée en grammes de bromure, est voisine de 2×10^{-8} .

L. BOURGEOIS.

CHIMIE MINÉRALE

Soufre précipité; R. H. BROWNLEE (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1032-1052; 7.1907). — Les polysulfures traités par les acides

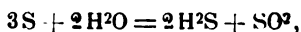
concentrés donnent la variété de soufre S_x ; les acides dilués ne donnent rien. Le soi-disant soufre amorphe est cristallisé.

Le brome donne plus de S_x que l'iode, si on les fait réagir sur des sulfures ou polysulfures ; un excès de brome donne du bromure de soufre. L'action des acides est également étudiée au point de vue quantitatif : l'acide acétique ne donne pas de S_x ; avec les autres acides, dans chaque cas, la proportion centésimale de S_x est proportionnelle à la quantité d'acide dans le mélange au moment de la précipitation. La concentration de l'hydrogène ionique a certainement une influence sur la quantité de S_x formée. Tous ces essais ont été faits avec l'hyposulfite de sodium.

Le soufre nouvellement mis en liberté est initialement S_x , et le changement en S_1 est retardé pendant le refroidissement par l'action de contact de l'acide ou de l'halogène dans le liquide ; différentes concentrations de l'agent de contact permettent à des proportions variables de S_x de surmonter la tendance à être changé en S_1 et de rester finalement comme soufre amorphe.

O. BOUDOUARD.

Sur la façon dont le soufre se comporte avec l'eau et sur la tension de vapeur du soufre de 78 à 210° ; O. RUFF et H. GRAF (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4199-4205 ; 26.10.1907). — MM. Cross et Higgin (*Chem. Soc.*, t. 85, p. 249) ont annoncé que déjà à 90° le soufre réagit sur la vapeur d'eau pour donner :



réaction qui naturellement se renverse dans les parties froides de l'appareil, en sorte qu'on observe simplement la distillation apparente du soufre ; la formation de H_2S dans les parties chaudes était perçue par le papier à l'acétate de plomb. Les auteurs ont mesuré, par voie dynamique au sein d'une atmosphère de CO_2 , la pression partielle de la vapeur de soufre. Si une réaction intervient au contact de la vapeur d'eau, la pression partielle du soufre devra être plus considérable qu'en l'absence de vapeur d'eau. N'ayant pas trouvé de différence sensible (voir les courbes et tableaux dans l'original), les auteurs concluent qu'aux environs de 115°, le soufre et l'eau ne réagissent pas d'une façon appréciable.

L. BOURGEOIS.

La place du tellure dans le système périodique des éléments ; A. GUTBIER et F. FLURY (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 99-103 ; 31.1.1907). — Malgré l'isomorphisme observé entre le

tellurate de K et l'osmate de K, cet élément, que l'on a voulu mettre dans le groupe du Pt, doit conserver la place que lui assignent ses analogies chimiques avec S et Se. F. MARCH.

Chimie du thallium; L. F. HAWLEY (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1011-1019; 7.1907). — L'auteur donne une nouvelle méthode de dosage du thallium par l'emploi du sulfostannate Tl^4SnS^4 .

Etude des composés sulfurés : le sulfure thalleux et le trisulfure d'arsenic donnent une série de solutions solides; avec le penta-sulfure, on a le composé Tl^3AsS^4 . Les sulfures d'antimoine et le sulfure thalleux forment des solutions solides; de même le sulfure stanneux. Le système sulfure thalleux-soufre donne deux séries de solutions solides : α , du sulfure pur à 81 0/0 de thallium; β , de 76 0/0 de thallium au soufre pur; ces deux solutions ont des propriétés très caractéristiques. O. BOUDOUARD.

Sur l'acide azothydrique; L. M. DENNIS et Helen ISHAM (*D. ch. G.*, t. 40, p. 458-468; 2.1907). — Etude de quelques propriétés de l'acide azothydrique anhydre. Il fond à -80° et bout à 37° . Lorsqu'il est pur, il peut se conserver plusieurs jours à la température ordinaire sans décomposition. Les auteurs ont de nouveau vérifié la formule de ce composé par l'analyse. Ils ont en outre réussi à en prendre la densité de vapeur par la méthode de Victor Meyer, à la température d'ébullition du chloroforme; ils ont trouvé que cette densité correspond à N^3H . On trouvera dans le mémoire original la description des appareils et des précautions spécialement employés pour ces expériences. P. CARRÉ.

L'effet de la chaleur sur le phosphore jaune au sein d'un courant de gaz ammoniac; W. G. LLEWELLYN (*Chem. News*, t. 96, p. 296-297; 12.1907). — On peut obtenir le phosphore blanc par distillation du phosphore jaune dans un courant de gaz ammoniac. A. HÉBERT.

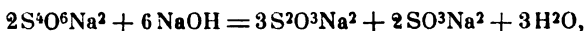
Décomposition des sels d'ammonium hydratés; W. M. DEHN et E. O. HEUSE (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1137-1165; 8.1907). — Etude des oxalates d'ammonium, arsénates de magnésium et ammonium, arsénates de calcium et ammonium, des sels analogues de baryum et de strontium, des divers phosphates. On a employé la méthode gravimétrique et la détermination des tensions de vapeur. Il semble résulter de ce travail que les sels d'ammonium hydratés, partiellement ou complètement déshydratés,

donnent des composés non définis, et beaucoup de formules empiriques doivent être incorrectes.

L'eau de constitution, quant à son rôle dans la molécule chimique, doit être rapprochée de l'ammoniaque. L'eau de cristallisation, conformément à la loi des proportions définies, se comporte comme dans les autres composés au point de vue de la structure moléculaire. L'oxygène tétravalent, nécessaire pour exprimer ces structures, disparaît à des températures supérieures à 100° : ce qui fait qu'en général, les sels perdent leur eau de cristallisation au-dessous de 100° et leur eau de constitution au-dessus de cette température.

O. BOUDOUARD.

Action des lessives alcalines sur les tétrathionates (IV); A. GUTMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3614-3622; 28.9.1907). — Voir *ibid*, t. 37, p. 509. D'après Fordos et Gelis (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 44, p. 227), il se fait de l'hyposulfite et du sulfite :



tandis que, suivant Kessler (*Pogg. Ann.*, t. 47, p. 253), il se fait de l'hyposulfite, du sulfate et du sulfure :



En opérant avec des lessives de soude, potasse, baryte, strontiane et chaux, étendues (p. ex. 15 0/0), l'auteur a vérifié la réaction de Fordos et Gelis. Mais avec des lessives concentrées, on voit se former en outre de l'hyposulfite, du sulfite et un peu de sulfure (mais pas de sulfate) :



L. BOURGEOIS.

Ammoniozincate de potassium ; E. C. FRANKLIN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1274-1277; 9.1907). — Composé bien cristallisé, de formule $Zn(NHK)^2, 2NH^3$. On l'obtient par action de la potassium-amide en solution dans l'ammoniaque liquide sur le zinc métallique, ou la zinc-amide, ou l'iodure de zinc ammoniacal.

O. BOUDOUARD.

Le pentoxyde de vanadium comme agent accélérateur d'oxydation ; A. NAUMANN, L. MOESER et E. LINDENBAUM (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 146-152; 16.2.1907). — L'oxydation des sucres par NO^3H en ac. oxalique fournit de nombreux produits

intermédiaires (ac. saccharique, mucique, tartrique, etc.) ; en présence d'une très faible quantité de V^2O^5 (0^{gr},01 pour 5 gr. de sucre de canne par ex. et 50 cc. de NO^3H , $d = 1.4$), l'oxydation est beaucoup plus énergique sans formation de produits intermédiaires. V^2O^5 cède au sucre une partie de son oxygène en se transformant en tétroxyde que NO^3H oxyde de nouveau. La réaction est complète à froid au bout de 10-20 heures ; si l'on dépasse 70°, l'ac. oxalique est oxydé en CO^2 et H^2O . Contrairement aux idées en cours, l'ac. oxalique est beaucoup plus sol. dans l'eau que dans l'ac. NO^3H .

V^2O^5 agit comme Pt divisé sur un mélange de vapeur d'alcool et d'air en donnant de l'aldéhyde et de l'ac. acétique ; il accélère également la transformation des sels stanneux en sels stanniques par NO^3H ou HCl et ClO^3H , l'oxydation de KI par H^2O^2 en sol. neutre ; il ne présente pas d'action particulière dans l'oxydation des sels ferreux ou mercurieux par NO^3H ou par HCl et ClO^3H .

F. MARCH.

Oxydation de l'hydrazine ; A. W. BROWNE et F. F. SHETTERLY (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1305-1312 ; 9.1907). — Si dans des conditions convenables, en solution sulfurique, on fait réagir le sulfate d'hydrazine et le métavanadate d'ammoniaque, il y a une réaction secondaire qui donne de l'acide azothydrique et de l'ammoniaque. Partant de la réaction



les meilleurs rendements obtenus ont été 13,55 0/0 pour N^3H et 21,3 0/0 pour NH^3 . L'emploi du métavanadate d'ammoniaque, dans la détermination de l'hydrazine (méthode Hoffmann, Küspert), est théoriquement soumis à une erreur numériquement équivalente à la proportion de N^3H , si la méthode nitrométrique est adoptée, à une plus petite erreur si on emploie la méthode d'oxydation. Avec le nitromètre Lunge, erreur de 4,5 0/0 dans le premier cas, environ 1 0/0 dans le second.

O. BOUDOUARD.

Sulfure de vanadium ou patronite ; W. F. HILLEBRAND (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1019-1029 ; 7.1907). — Minerai découvert à Minasragra, dans le Pérou, contenant de 15 à 20 0/0 de vanadium. Dans le même gisement, on trouve une pyrite très nickelifère.

O. BOUDOUARD.

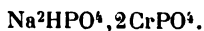
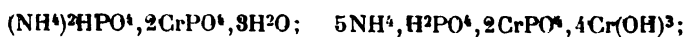
Action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse; W.-B. HOLMES (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1277-1288; 9.1907). — Le bioxyde de manganèse, en suspension dans le tétrachlorure de carbone, donne par action de HCl du trichlorure et du tétrachlorure de manganèse. Si l'on mélange une solution éthérée de $Mn^{2+}Cl^{6-}$ avec une grande quantité d'eau, la moitié seulement du manganèse est précipité. Dans une solution alcoolique de $MnCl^{2+}$, il y a précipitation complète du manganèse. Le tétrachlorure de manganèse est très probablement le produit primitif qui se forme dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse.

O. BOUDOUARD.

Remarques au sujet du mémoire de M. Binet du Jassoneix sur la préparation et les propriétés des borures de manganèse $Mn B$ et $Mn B^2$; E. WEDEKIND (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3851-3854; 28.9.1907). — Réponse au mémoire en question (*ibid.*, p. 3193), constituant principalement une réclamation de priorité.

L. BOURGEOIS.

Nouveaux phosphates doubles de chrome; L. J. COHEN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1194-1198; 8.1907). — Description de la préparation et des propriétés des sels suivants :



O. BOUDOUARD.

Note sur la préparation du bromure d'aluminium; G. GUSTAVSON (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 328; 11.4.1907). — La méthode de préparation de ce comp. par Br et Al indiquée par l'auteur (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 63, p. 110) doit être considérée comme très dangereuse; aussi ne faut-il pas employer une cornue comme l'indique Lassar-Cohn dans son traité (*Arbeitsmethoden*, 1907, p. 354) mais un tube; $AlBr^3$ est recueilli dans la cornue, ce qui permet de le distiller sans transvasement.

F. MARCH.

Corrosion du fer et de l'acier; W. H. WALKER, A. M. CEDERHOLM et L. N. BENT (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1251-1264; 9.1907). — L'anhydride carbonique n'est pas indispensable pour qu'il y ait attaque du fer, et le fer peut se dissoudre dans l'eau pure en l'absence de gaz carbonique ou d'oxygène. Dans la corrosion du fer, l'oxygène agit d'abord comme dépolarisant des régions cathodiques du métal où l'hydrogène tend à se précipiter, puis

comme oxydant de l'ion fer ferreux dans la forme ferrique qui se précipite ensuite comme hydrate ferrique.

La rapidité de corrosion du fer dans l'eau est une fonction linéaire de la pression partielle de l'oxygène de l'air à la surface de l'eau. Un courant électrique peut passer du fer métallique au fer oxydé si la concentration des ions hydrogène est augmentée par un acide, ou s'il y a en présence de l'oxygène ou quelque autre dépolarisant.

O. BOUDOUARD.

De l'action de l'oxygène sur les métaux; E. JORDIS et W. ROSENHAUPT (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 50-66; 1.1908). — Etude de l'oxydation de Cu, de Zn, de Sn et des alliages de Zn et Sn avec Cu, par l'oxygène et par l'air sec et humide.

L'oxygène et l'air secs ou humides n'attaquent pas ces métaux à la température ordinaire. Le Cu est attaqué au-dessus de 60°, le Sn au-dessus de 100° et le Zn au-dessus de 180°. Au-dessous de 200°, le Cu et le Zn sont attaqués un peu moins rapidement par l'oxygène humide que par l'oxygène sec; au-dessus de 200° c'est l'inverse, ainsi que pour Sn au-dessus et au-dessous de 200°. L'air réagit sur le Cu plus énergiquement que l'oxygène. Cette influence de l'humidité et de l'azote peut s'expliquer par la formation de petites quantités d'eau oxygénée et de composés oxygénés de l'azote qui rendent l'oxydation plus active. La rapidité de l'oxydation dépend en outre de l'aspect extérieur du métal et des propriétés physiques de l'oxyde formé. — Les alliages définis se comportent d'une façon différente de leurs composants; si l'un des métaux se trouve en excès, on retrouve les propriétés atténuées de ce métal. Nous renverrons au mémoire original pour les tableaux numériques et les représentations graphiques des oxydations étudiées.

P. CARRÉ.

Minerais de mercure; W. F. HILLEBRAND et W. E. SCHALLER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1180-1194; 8.1907). — Description physique et minéralogique de quelques minerais.

La kleinite appartient à la classe des composés mercurammonium; aucune formule ne peut être déduite des analyses chimiques; ce peut être un mélange de NHg_2Cl , $1/3 \text{ H}_2\text{O}$ avec un oxychlorure et un sulfate ou oxysulfate de mercure. La terlinguite est un oxychlorure HgO, HgCl . L'églestonite est un oxychlorure mercurieux $\text{Hg}_2\text{O}, 2\text{HgCl}$. La montroydite est de l'oxyde mercurique.

O. BOUDOUARD.

Non-existence de l'iodure de β -cadmium ; J. F. SNELL (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1288-1293 ; 9.1907). — L'analyse de soi-disant iodures de β -cadmium a montré que ces corps contenaient de l'acide iodhydrique et de l'eau, et la critique du travail de Clarke et Kebler montre qu'il n'y a pas d'iodure de cadmium ayant un poids spécifique inférieur à 5,6.

O. BOUDOUARD.

Alliage tellure-étain ; H. FAY (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1265-1268 ; 9.1907). — La courbe de fusibilité présente un maximum à 769°, correspondant à la combinaison définie SnTe ; l'eutectique à 85 0/0 de tellure et 15 0/0 d'étain fond à 399°. La microphotographie et la méthode thermique de Tammann confirment l'existence de cette combinaison.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE ORGANIQUE

Préparation d'un alcool butylique actif ; R. METH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 695-697 ; 2.1907). — L'alcool butylique secondaire $\text{CH}_3\text{-CHOH-C}^2\text{H}_5$ a été dédoublé de la façon suivante : On le transforme tout d'abord en éther sulfurique ; le *sel de baryum* $(\text{C}^4\text{H}^9\text{SO}^4)^2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ de ce dernier, traité par le sulfate de brucine, fournit le *butylsulfate de brucine*, dont l'isomère d. est moins soluble dans l'eau que l'isomère l. Le sel de brucine d fond à 210° ; il a été transformé en sel de Ba $(\text{C}^4\text{H}^9\text{SO}^4)^2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, pour lequel $\alpha_D = +0^\circ,57$. Ce dernier, décomposé et saponifié par l'acide sulfurique à 2-3 0/0, a fourni l'*alcool butylique secondaire d.* ; $\alpha_D = +0^\circ,32$. Ce faible pouvoir rotatoire tient sans doute à la présence d'un peu d'alcool racémique qui aurait été régénéré pendant la saponification.

P. CARRÉ.

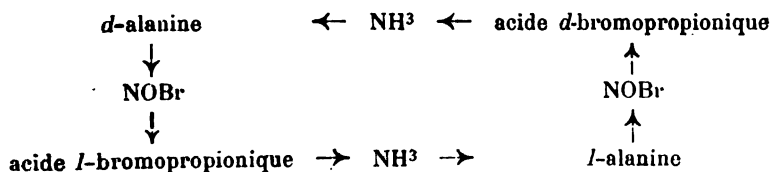
Préparation des chlorures alcooliques ; W. M. DEHN et G. T. DAVIS (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1328-1334 ; 9.1907). — L'auteur obtient de bons rendements et évite les tubes scellés par l'emploi du trichlorure de phosphore et du chlorure de zinc : il a ainsi préparé les chlorures de propyle (rendement de 94 0/0), d'iso-amyle et d'isobutyle (rendement de 85 0/0). Au cours de la réaction, il se produit certainement des produits intermédiaires qui sont actuellement à l'étude.

O. BOUDOUARD.

Sur l'addition d'acide chlorhydrique à l'oxyde d'isobutylène;
K. KRASSOUSKY (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 238-247; 18.3.07).
 — Réponse à un mémoire de L. Henry (*Compt. Rendus*, t. 142, p. 493) au sujet de la constitution des chlorhydrines isobutyléniques. La chlorhydrine b. à 126-128° obtenue par l'action de l'ac. HCl ($d = 1.19$) sur l'oxyde d'isobutylène n'est pas pure : elle renferme, à côté de produits de condens. de l'ald. isobutyrique, un comp. b. à 132-136°; c'est sans doute, d'après l'auteur, la cause qui a conduit M. Henry à la considérer comme un isomère de la chlorhydrine formée par fixation de ClOH sur l'isobutylène. L'action de l'ac. HCl gazeux, sec, sur de l'oxyde d'isobutylène, fournit un produit de condens. qui se transforme par distill. sur P_2O_5 en C^4H^7Cl b. à 69-73°. Cette déshydratation que l'on observe aussi chez le produit d'addition de ClOH avec l'isobutylène, confirme la constitution $(CH^3)_2.COH.CH^2Cl$ de cette chlorhydrine, établie également par sa synthèse à l'aide de la monochloracétone et CH^3MgI effectuée par Tiffeneau (*C. R.*, t. 134, p. 775; 1902). Comme l'a montré Michael, la fixation de HCl sur l'oxyde d'isobutylène fournit cette chlorhydrine dans la proportion de 2/3. Le reste, que Michael considère comme formé par la comb. $(CH^3)_2CCl-CH^2OH$, peut aussi renfermer d'autres combinaisons, car si l'on sature à 0° de l'oxyde d'isobutylène par de l'ac. HCl sec, et qu'on reprenne par de l'éther le liquide trouble obtenu, on peut séparer un produit blanc amorphe, insol. dans l'eau, l'alco. ou l'éther et f. à 142-144°.

F. MARCH.

Contribution à l'étude de la transposition moléculaire de Walden; E. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 489-508; 2.1907). — 1° *Cas des acides aminés.* — La d.-alanine peut être transformée en l.-alanine par l'action successive du bromure de nitrosyle et de l'ammoniaque, et réciproquement :



L'éther éthylique de l'acide l.-bromopropionique, traité par la phtalimide potassée, fournit l'éther de la phtalyl-l.-alanine. La réaction est conforme à la précédente.

La transposition ne se produit plus lorsqu'on s'adresse à un

éther de l'alanine. L'éther de la d.-alanine traitée par NOBr fournit l'acide d.-bromopropionique. Des différences analogues ont été constatées dans le cas de la leucine, de l'asparagine et de leurs éthers.

2° *Cas des oxy-acides.* — La transformation de l'acide d.-bromopropionique en acide l.-lactique par l'action de l'oxyde ou du carbonate d'argent se fait d'autant mieux que la température est plus basse; la transformation en acide d.-lactique par l'action de la potasse est favorisée par une élévation de température. L' α -bromopropionylglycine inactif, $\text{CH}_3\text{-CHBr-CO-NH-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$, traité par l'oxyde ou le carbonate d'argent vers 37° , fournit un lactylglycine $\text{CH}_3\text{-CHOH-CO-NH-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ qui doit être inactif, car, par hydrolyse, il donne l'acide lactique inactif. Le l.-bromopropionylglycine, soumis au même traitement, conduit à l'acide l.-lactique.

Il résulte de ce qui précède que la transposition de Walden paraît être en rapport avec la présence du carboxyle, et qu'elle est limitée aux acides aminés ou hydroxylés par l'intermédiaire de leurs dérivés halogénés. L'auteur pense avec Walden que ces transpositions peuvent s'expliquer par la formation de produits intermédiaires d'addition; lorsque cette addition se produit dans la sphère d'action du C-asymétrique, on conçoit, en effet, que les différents modes de décomposition puissent donner naissance à des isomères. Dans le cas de l'éther de l'asparagine, il a pu isoler un produit d'addition bromé, $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NHBr.Br}^2$, qui, par l'action de NO, donne le dérivé bromé de l'éther d'acide gras correspondant.

Partie expérimentale. — L'éther l.-bromopropionique, chauffé à $150\text{-}160^\circ$ avec la phthalimide potassée, fournit l'éther de la l.-*phthalylalanine* $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, cristaux solubles dans la ligroïne, fus. à $50\text{-}60^\circ$; $\alpha_D = 12^\circ,46$ (le pouvoir rotatoire semble indiquer la présence dans le produit d'au moins 42 0/0 de racémique). — La *phthalyl-d.-alanine* se ramollit vers 139° et est fondue à $150\text{-}151^\circ$ (corr.). — L'éther de la *phthalyl-d.-alanine* fond à $54\text{-}56^\circ$; sa pureté optique ne peut être affirmée. — L'éther de la d.-alanine (10 gr.) en solution dans l'acide bromhydrique (26 cc. à 20 0/0 HBr), additionné de Br (14 gr.), puis traité par un courant de NO, a donné 55 0/0 d'éther de l'acide d.- α -bromopropionique, à côté de 45 0/0 environ du racémique correspondant. — L'éther de la l.-leucine, traité d'une manière analogue, a fourni l'éther d.- α -bromo-isocaproïque, distillant entre 45 et 55° sous 0,2 à 0,4 mm., et pour lequel

$\alpha_D^{20} = +14^\circ$; la proportion de racémique est beaucoup plus forte que dans le cas précédent; en effet, pour l'éther l.- α -bromo-isocaproïque (distillant à $49\ 54^\circ$ sous 0,5-0,6 mm.), $\alpha_D^{20} = -43^\circ,1$. — Le *lactylglycine*, obtenu par l'action du carbonate d'argent sur l' α -bromopropionylglycine inactif, fond à $103^\circ,5-109^\circ,5$. — Le *l.-bromopropionylglycine* fond à 120° ; il se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool; le *sel d'argent* est insoluble. P. CARRÉ.

Transformations optiques des acides bromosucciniques et aspartiques; Emil FISCHER et Karl RASKE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1051-1057; 3.1907). — L'acide l.-bromosuccinique, préparé au moyen de la l.-asparagine par le procédé de Walden, a été transformé en acide d.-aspartique par l'action de l'ammoniaque. L'éther éthylique de l'acide l.-aspartique a été transformé dans l'éther éthylique de l'acide d.-bromosuccinique par l'action successive du brome et du bioxyde d'azote. Au cours de ces réactions, il a été isolé : un *dibromure de bromhydrate de l'éther l.-aspartique* $C^8H^{16}NO^4Br^2$, huile qui se prend en une masse cristalline à 0° , et qui perd une molécule de brome sous l'action de la chaleur; un *dibromure du bromhydrate de l'acide l.-aspartique* $C^4H^8NO^4Br^2$, qui cristallise à basse température et perd déjà du brome à 0° . L'obtention de ces deux composés confirme l'opinion des auteurs d'après laquelle la transposition moléculaire de Walden s'explique par la formation de produits d'addition intermédiaires.

P. CARRÉ.

Éthers-acides de l'acide carbonique substitué par du soufre avec des acides-alcools aliphatiques; B. HOLMBERG (II) (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 169-187; 26.2.1907). — A propos de la nomenclature des comp. décrits dans le mémoire I (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 36, p. 263; 1906), l'auteur rejette le préfixe « sulfo » et adopte la désignation « thio » pour le S uni à C par une seule liaison, et « Δ -thio » pour le S uni à C par une double liaison : l'ac. éthylxanthogénacétique $HOCOCH^2S.CSOC^2H^5$ devient l'ac. éthyl- Δ . β -dithiocarbonylglycolique, les lettres α et β indiquant au besoin la place du S. Dans les ac. bibasiques où l'un des H de CO^2H^2 est remplacé par un reste de l'ac. glycolique, l'at. de S uni à l'H ou au métal est désigné par α : ac. α -thiocarbonylglycolique = $HOCO.CH^2O.COSH$.

La mesure de la conductibilité électrique a fourni, pour l'ac. dithiocarbonyldiglycolique, $K = 0.156$; pour l'ac. trithiocarbonyl-

diglycolique, $K = 0.26$. L'ac. α . Δ -dithiocarbonyldiglycolique se décomp. en sol. aq., même à la temp. ordinaire.

La condensation du sel de K de l'ac. glycolique en sol. aq. avec CS_2 conduit au sel de K de l'ac. α . Δ -dithiocarbonylglycolique $\text{KOCO.CH}^2\text{O.CS.SK}$, très hygroscopique, se décomposant à l'air ou par les ac.; le sel de Pb est jaune. Traité par le chloracétate de K, il donne l'acide α . Δ -dithiocarbonyldiglycolique; avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$ on obtient, à côté de plusieurs substances, le sel de K de l'ac. éthyl- α . Δ -dithiocarbonylglycolique. Cet ac. $\text{HOCO.CH}^2\text{O.CS.SC}^2\text{H}^5$ est une huile jaunâtre, cristallisant rapidement en aig. f. à $77-78^\circ$, très sol. dans l'éther, l'ac. acétique; $K = 0.212$. Le sel de K crist. avec H^2O ; le sel de Na, avec $3\text{H}^2\text{O}$, lamelles stables à l'air; le sel de Ba, avec $2\text{H}^2\text{O}$, aig. assez sol. dans l'eau. La potasse alcool. décomp. l'ac. à la temp. ordin. en HSC^2H^5 , KOCOCH^2OH et $\text{KSCOOCC}^2\text{H}^5$. L'eau bouill. n'agit pas sur l'ac. libre; mais en sol. neutre, elle le décomp. avec formation de CO^2 , H^2S , $\text{KOCO.CH}^2\text{OH}$ et mercaptan. Comme l'ac. xanthogénacétique dont il est isomère, il se transforme avec NH^3 en sel de NH^4 de l'ac. Δ -thiocarbaminoglycolique $\text{HOCO.CH}^2\text{O.CSNH}^2$; cet ac., sol. dans l'eau et l'alc., f. à $111-112^\circ$.

La condensation de CS_2 avec le thioglycolate de K fournit le trithiocarbonylglycolate de K, prismes rouge jaune, hygroscopiques, instables à l'air; les sels de Cu ou de Pb sont des pptés rouge brun ou jaune assez instables. L'ac. libre est une masse jaune, se décomposant rapidement en ac. thioglycolique et CS_2 .

L'ac. éthyltrithiocarbonylglycolique $\text{HOCO.CH}^2\text{S.SCS.SC}^2\text{H}^5$ se forme, à côté d'éther trithiocarbonique ($\text{Eb.}_{41} = 109^\circ$), par l'action soit du chloracétate de K sur l'éthyltrithiocarbonate de K, soit de $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$ sur le trithiocarbonylglycolate de K précédent, mais avec un mauvais rendement. Aig. ou prismes rouge orangé f. à $75,5-76^\circ$, très peu sol. à froid dans l'eau, $K = 0.082$; le sel de Ca crist. avec $3\text{H}^2\text{O}$, aig.; l'amide f. à $123,5-124^\circ$. L'ac. se décompose très facilement en sol. neutre et à froid en $(\text{KOCO.CH}^2\text{S})^2$: CS et $\text{CS}(\text{SC}^2\text{H}^5)^2$; avec KOH alcool. on obtient du thioglycolate de K, $\text{C}^2\text{H}^5\text{SH}$ ou $(\text{C}^2\text{H}^5\text{S})^2$ et $\text{KSCOOCC}^2\text{H}^5$. Avec NH^3 en sol. aq. à 20 0/0, il donne CS: $(\text{SC}^2\text{H}^5)^2$, H^4NSCN et $\text{NH}^4\text{OCO-CH}^2\text{SH}$; il se forme, en outre, avec NH^3 ét. des dér. amidés et avec NH^3 alcool. de l'ac. trithiocarbonyldiglycolique. La décomposition des ac. alcoylthiocarbonylglycoliques ne conduit donc pas à de nouveaux thiocarbonates.

F. MARCH.

Action du peroxyde de baryum et de l'eau oxygénée sur la formaldéhyde; C. A. LYFORD (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1227-1236; 8.1907). — L'auteur discute le mécanisme de ces réactions qui sont en réalité plus compliquées qu'elles ne le paraissent. Dans le premier cas, il y a formation de formiate de baryte et d'hydrogène, mais aussi d'hydrate de baryte. Dans le deuxième cas, l'acide formique n'est qu'un produit intermédiaire, les produits ultimes étant CO^2 , H^2 et H^2O .

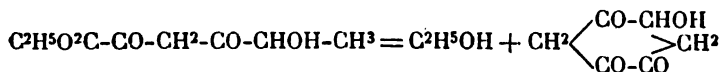
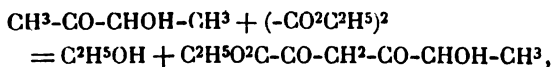
O. BOUDOUARD.

Sur la condensation de l'éther oxalique avec le diméthylacétol; Otto DIELS et Max STERN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1622-1629; 4.1907). — La condensation de l'éther méthylique de la diacétyle-monoxime avec l'éther oxalique fournit la combinaison



fus. à 88° , sol. dans les alcalis, les alcools méthylique et éthylique, CHCl^3 , l'acétone; l'acide correspondant fond à 114° , avec décomp. La condensation avec l'aldéhyde benzoïque fournit le composé : $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}(=\text{N}-\text{OCH}^3)-\text{CH}^3$, crist. fus. à 82° , dist. à $165-167^\circ$ sous 14 mm., sol. dans les alcools méthyl. et éthyl., peu sol. C^6H^6 .

La condensation du diméthylacétol avec l'éther oxalique se fait conformément à l'équation :



Le *tricétohexaméthylénol* ainsi obtenu, crist. en prismes qui se ramollissent à 150° et sont fondus à 158° , facilem. sol. eau, alcools méthyl. et éthyl., peu sol. C^6H^6 , CHCl^3 . Il réagit sur l'o.-phénylènediamine pour donner une *quinoxaline* $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^2\text{N}^2$, se ramoll. à 220° , fondant à 237° , sol. dans l'acide acétique, peu sol. alcool, éther. La *bisphénylhydrazone* $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^2\text{N}^4$ fond à $144^\circ,5$, décomp. Son *dérivé méthylé* $\text{C}^7\text{H}^8\text{O}^4$ fond à 91° . Le tricétohexaméthylénol exige une molécule d'alcali pour être neutralisé au tournesol.

P. CARRÉ.

Action de l'oxyde de zinc ammoniacal sur le d-galactose et le l-arabinose; Katsujō INOUE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1890; 29. 4.1907). — Ce travail a été entrepris dans le but de déterminer si, par analogie avec les observations de Knoop et Windaus (*D.*

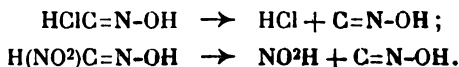
SOC. CHIM., 4^e SÉR., T. IV, 1908. — Trav. étrang.

37

ch. G., t. 38, p. 1166 ; 1905), il se forme de la méthylglyoxaline par l'action de l'oxyde de zinc ammoniacal sur des sucres autres que le dextrose. La *méthylglyoxaline* $C^4H^6N^2$, obtenue à partir du *d*-galactose ou du *l*-arabinose, forme une masse cristalline f. 55-56° ; le *picrolonate* $C^4H^6N^2, C^{10}H^8N^4O^5$ cristallise en aiguilles jaunes f. 287-288° ; le *picrate*, en prismes jaunes, f. 161-162°. L'action classique du chlorure de benzoyle et de la soude aqueuse sur la méthylglyoxaline conduit à un composé $C^{17}H^{16}O^4N^2$, cristallisant en aiguilles f. 142° : *dibenzoyldiamino-éthylène*, d'après l'auteur ; mais plutôt en réalité *dibenzoyldiaminopropylène*.

A. CONDUCHÉ.

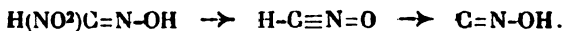
Nouvelle synthèse de l'acide fulminique ; sur le processus de formation de cet acide au moyen de l'alcool et de l'acide nitrique ; Heinrich WIELAND (*D. ch. G.*, t. 40, p. 418-422 ; 2.1907). — Par ébullition de l'acide méthylnitrosique avec l'eau ou avec les acides dilués, il se forme surtout de l'acide formique et du protoxyde d'azote, $H(NO^2).C \equiv N.OH = HCO^2H + N^2O$ avec une quantité plus ou moins grande d'acide fulminique suivant les conditions. Cet acide fulminique peut se former par suite d'une décomposition analogue à celle de la chloroformoxime,



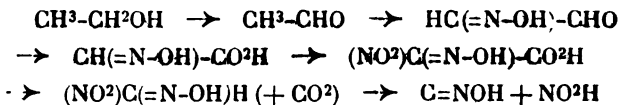
La comparaison de cette décomposition et de la suivante :



engage l'auteur à admettre que l'acide fulminique se forme plutôt suivant l'équation :



Cette étude le conduit en outre à admettre, pour la formation de l'acide fulminique au moyen de l'alcool et de l'acide nitrique, le processus suivant :



P. CARRÉ.

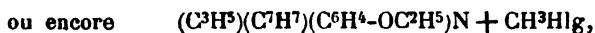
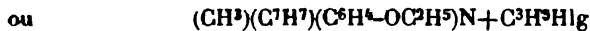
Sur des dérivés du cyanogène ; H. FINGER (commun. prélim.) (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 103-104 ; 31.1.1907). — En traitant une sol. alcool. d'hydrate d'hydrazine par du chlorure de cyano-

gène dissous dans de l'acétonitrile, on obtient la *trihydrazide* $(\text{CN})_3(\text{NH}-\text{NH})_3$, ppté blanc très sol. dans l'ac. acétique et les ac. minéraux ét. Ce comp. se condense avec les aldéhydes, l'isatine, l'éther acétylacétique; son chlorhydrate fournit avec NO^2Na un produit blanc, sol. dans l'éther et se transformant par NaOH en *triazide* C^3N^{12} . Le chlorure de cyanogène réagit également en sol. dans l'acétonitrile avec NO^2Ag en donnant des cristaux incol., correspondant peut-être au trinitrocyanoène. F. MARCH.

Solubilité de l'acétanilide, de la phénacétine, de la caféine et du salol; A. SEIDELL (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1088-1091; 7.1907). — Les dissolvants essayés ont été les suivants : eau, alcools, éther, chloroforme, acétone, benzène, acétaldéhyde, acétate d'amyle, aniline, acide acétique, xylène, toluène. L'influence de la présence d'une substance sur la solubilité des autres dans un dissolvant donné n'a pas été étudiée. O. BOUDOUARD.

Addition à une précédente communication; Eng. BAMBERGER et Leo RUDOLF (*D. ch. G.*, t. 40, p. 607; 2.1907). — Les auteurs rectifient un oubli bibliographique fait dans un précédent mémoire (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4285). P. CARRÉ.

Sur les sels ammoniums dans la série de la p.-phénétidine, et sur l'activité des méthyl-allyl-benzyl-p.-éthoxyphénylammoniums; E. WEDEKIND et E. FRÖHLICH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1004-1009; 3.1907). — Le bromure et l'iodure de p.-éthoxyphényl-benzyl-allyl-méthyl-ammonium



ont été préparés de trois façons différentes, que les formules précédentes permettent facilement d'imaginer. Chacune de ces préparations a fourni une substance unique pour l'iodure et une pour le bromure. Ces deux dérivés ont été dédoublés en leurs composants actifs par l'intermédiaire de leurs d.-camphre-sulfonates, le dérivé L étant le moins soluble dans les mélanges formiate de méthyle et éther acétique, ou éther acétique et chloroforme. L'o.-méthoxyphénylbenzyl-allyl-méthyl-ammonium n'a pu être dédoublé. Au cours de ces recherches, les auteurs ont préparé les dérivés suivants :

La p.-formylphénétidine, fus. à 68-70°; la n-méthyl-p.-phénéti-

dine, huile distillant à 164° sous 40 mm. ; la *méthyl-benzyl-p-phénétidine*, huile épaisse dist. à 215-217° sous 25 mm. ; l'*allyl-benzyl-p-phénétidine*, huile épaisse jaune dist. à 238-240° sous 35 mm. ; *picrate* en lamelles jaunes fus. à 141° ; l'*iodure de p-éthoxyphényl-benzyl-allyl-méthylammonium*, petits prismes fus. à 128°, sol. alcool, H²O et CHCl³, insol. C⁶H⁶, éther, ligroïne ; le *bromure* correspondant, lamelles microscopiques fus. à 139-140° ; le *d.-camphre-sulfonate de p-éthoxyphényl-méthyl-allyl-benzyl-ammonium* C²⁹H³⁹O⁵NS, fus. à 164° ; le *d.-camphre-sulfonate de l.-p.-éthoxy...*, fus. à 160°, $\alpha_D = +7,94$; l'*iodure de l.-p.-éthoxyphénylméthyl-allyl-benzyl-ammonium* f. à 128°, $\alpha_D = -1,62$; le *d.-bromocamphresulfonate de p.-éthoxy...* C²⁹H³⁸O⁵NSBr, fus. à 146°, $\alpha_D = +46,29$; le *bromure d'o.-méthoxyphényl-benzyl-allyl-méthyl-ammonium*, prismes fus. à 106-107° ; son *d.-camphre-sulfonate* fond à 108-109°.

P. CARRÉ.

Sur les sels ammoniums de la p.-anisidine ; Emil FRÉHLICH et E. WEDEKIND (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1009-1013 ; 3.1907). — La méthode précédemment décrite par les auteurs (voyez plus haut) leur a permis de dédoubler le *p.-anisyl-méthyl-allyl-benzyl-ammonium*, mais avec assez de difficulté, à cause de la faible différence de solubilité des composants actifs. Ces recherches les ont conduits à la préparation des corps suivants :

La *p.-formylanisidine*, prismes épais fus. à 80-81° ; la *n-méthyl-p.-anisidine*, crist. fus. à 37° ; la *n-benzyl-p.-anisidine*, lamelles fus. à 52° ; la *méthyl-allyl-p.-anisidine*, huile dist. à 172-173° sous 60 mm. ; la *méthyl-benzyl-p.-anisidine*, huile jaune clair dist. à 220-222° sous 30 mm. ; l'*iodure de p.-anisyl-méthyl-allylbenzyl-ammonium*, préparé à partir des deux dérivés précédents, prismes fus. à 132-133°, sol. alcool, éther, CHCl³, H²O, insol. acétone, éther, C⁶H⁶, ligroïne ; le *bromure* correspondant, prismes fus. à 147-148° ; le *d.-bromocamphresulfonate de p.-anisyl...*, fus. à 159-160°, $\alpha_D = +47$, après 6 fractionnements, $\alpha_D = +39,8$; l'*iodure de p.-anisyl...*, préparé avec cette fraction, a donné $\alpha_D = -2,58$; le *d.-camphresulfonate de p.-anisyl...*, fus. à 153°. P. CARRÉ.

Sur le n.-butyl-méthyl-benzyl-phénylammonium actif ; E. FRÉHLICH et E. WEDEKIND (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1646-1650 ; 4. 1907). — Le *n.-butyl-méthyl-benzylammonium* a été dédoublé par cristallisation fractionnée de son *d.-camphre-sulfonate* en solution dans le mélange éther-chloroforme. Après 27 fractionnements, le pouvoir rotatoire de la portion moins soluble devient constant,

$\alpha_D = -41^{\circ},97$, $M_D = -202^{\circ},1$; pour l'iodure correspondant, $M_D = -319^{\circ},6$ en solution alcoolique et $-346^{\circ},1$ en solution dans le chloroforme. Pour le cation $(n.C^4H^9)(CH^3)(C^7H^7)(C^6H^5)N^-$, $M_D = -253^{\circ},8$.

Au cours de ces recherches, il a été préparé les dérivés suivants :

La *méthyl-n-butylaniline*, distill. à $240-244^{\circ}$. L'*iodure de méthyl-butyl-phényl-benzylammonium*, aig. fus. à $140-141^{\circ}$. Le *bromure de méthyl-butyl-phényl-benzylammonium*, aig. fus. à $157-158^{\circ}$. Le *d-camphre-sulfonate de méthyl-butyl-phényl-benzylammonium*, décomp. à 159° .

P. CARRÉ.

Sur l'action des acides mono- et di-chloracétiques sur les hydrazines primaires; M. BUSCH et E. MEUSSDÖRFFER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 121-141; 16.2.1907). — Tandis que la phénylhydrazine, en réagissant sur le monochloracétate de Na, fournit deux ac. hydrazino-acétiques isomères (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 32, p. 1023; 1904), les *o*-tolyl-, *o*-chlorophényl-, *o*-anisyl-, α et β -naphtylhydrazines n'entrent pas en réaction (exemple d'empêchement stérique); seule, dans un cas, l'*o*-tolylhydrazine a donné une petite quantité d'*acide o-tolylhydrazino-acétique*, f. à 140° avec décomp. Au contraire, avec la *m*-xylylhydrazine asym., on a obtenu un mélange des deux ac. *m*-xylylhydrazino-acétiques sym. et asym.; le second fond. à 178° (dér. *m*-nitrobenzylidénique f. à 151°).

La présence des radicaux CH^3 , CH^3O , Cl, en position para ou méta par rapport au reste hydrazine, n'a aucune influence sur la réaction avec l'ac. chloracétique.

La *p*-tolylhydrazine fournit avec un bon rendement l'*ac. tolylhydrazino-acétique asym.* $C^7H^7N(NH^2)CH^2COOH$, aig. blanches f. à 158° (dér. *benzylidénique*, aig. jaunes f. à 166° ; dér. *m*-nitrobenzylidénique fus. à 191°). Son *éther éthylique*, aig. blanches f. à $123-125^{\circ}$ (dér. *m*-nitrobenzylidénique f. à $123-124^{\circ}$).

Avec la *m*-tolylhydrazine, on obtient l'*ac. m-tolylhydrazino-acétique asym.*, lamelles f. à 160° (dér. *m*-nitrobenzylidénique f. à 189° ; dér. *benzylidénique* f. à 158° avec décomp.). A la *p*-anisylhydrazine correspond l'*ac. p-anisylhydrazino-acétique asym.*, lamelles f. à 137° (dér. *m*-nitrobenzylidénique f. à 159°). L'*ac. p-bromophénylhydrazino-acétique*, aig. blanches f. à 138° avec décomp. (dér. *benzylidénique* f. à 189° avec décomp.). Si l'on traite le chloracétate de K par le double de la quantité moléc. de *p*-bromophénylhydrazine, on obtient, comme avec la phénylhydrazine, un mélange d'ac. asym. et d'ac. sym. f. à 150° .

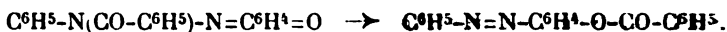
Avec l'ac. dichloracétique et la phénylhydrazine ou ses dér. de

substitution, on obtient en sol. alcal. aq. ou alcool. dil. la *phénylhydrazone de l'ac. glyoxylique*, f. à 137°, obtenue par Elbers; l'*o-anisylhydrazone*, f. à 115° (*o-anisylazoformaldoxime* f. à 153-154° avec décomp.); l'*o-chlorophénylhydrazone*, aig. jaune citron f. à 145° avec déc. (*o-chlorophénylazoformaldoxime*, aig. rouges f. à 150°); la *p-chlorophénylhydrazone*, aig. f. à 142° avec déc.

L'*o-bromophénylhydrazine*, aig. blanches f. à 48°, fournit un mélange d'*o-bromophénylhydrazone*, f. à 160°, et d'un comp. isomère, aig. jaune clair f. à 154°; à l'*o-iodophénylhydrazine* (dér. *m-nitrobenzylidénique*, aig. jaunes f. à 170°) correspond une *o-iodophénylhydrazone de l'ac. glyoxylique*, lamelles jaunées f. à 156°. Ces hydrazones sont identiques à celles déjà obtenues à partir de l'ac. malonique, par Busch et Wolbring (*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 71, p. 376), et résistent à l'action de NO^2H ; il en est de même de l'*o-nitrophénylhydrazone*, tandis que le dér. para fournit avec NO^2H la *p-nitrophénylazoformaldoxime*, aig. rouges f. à 118°.

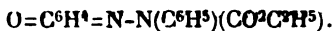
F. MARCH.

Sur la transposition des phénylhydrazones de quinones en dérivés oxy-azoïques; Richard WILLSTÄTTER et Hans VERA-GUTH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1432-1437; 4.1907). — La quinone-benzoylphénylhydrazone, par agitation de sa solution étherée avec la potasse fondue pulvérisée, se transforme en benzoyl-oxy-azobenzène :



Dans le cas de la quinone-acétylphénylhydrazone, il faut porter à l'ébullition pour réaliser la transformation en acétyl-oxy-azobenzène.

La quinone-carboxéthylphénylhydrazone



se transforme plus lentement que les précédentes en carboxéthyl-oxy-azobenzène.

L'*acétyl-oxy-azobenzène* fond à 84-86°. — La *quinone-carboxéthyl-phénylhydrazone*, obtenue par l'action du phénylhydrazinoformiate d'éthyle sur la quinone, crist. dans un mélange de C^6H^6 et de ligroïne en prismes bleu clair, fus. à 96-97°, sol. alcool, CHCl^3 , C^6H^6 , acide acétique, peu sol. éther. Le *carboxéthyl-oxy-azobenzène* crist. en prismes rouge orange fus. à 82-83°, sol. éther, C^6H^6 , CHCl^3 , alcool, peu sol. acide acétique.

P. CARRÉ.

Contribution à l'étude des azophénols; Richard WILLSTAETTER et Max BENZ (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1578-1584; 4.1907). — Les auteurs ont déjà montré (*Bull. Soc.* (4), t. 1, p. 1111) que le p.-azophénol, transformé par oxydation en quinone-azine, est régénéré par réduction de celle-ci sous une forme isomérique. Chacun de ces isomères α et β peut se présenter sous deux formes différentes : $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$.

α_1 est le p.-azophénol anhydre desséché à 120°; il n'absorbe pas l'humidité atmosphérique, mais il absorbe rapidement le gaz ammoniac. α_2 est le p.-azophénol desséché à la température ordinaire; il absorbe facilement 1 mol. H_2O , mais ne réagit que lentement sur NH_3 ; chauffé, il se transforme en α_1 .

β_1 est le p.-azophénol provenant de la réduction de la quinone-azine. β_2 résulte de la transformation de α par l'action de l'acide sulfurique concentré, ou par l'ébullition de la solution aqueuse éthérée; il se transforme très facilement en α_1 . β_1 est stable et peut provoquer la transformation d' α en β .

Le p.-azophénol acétylé ($CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N =$)², préparé au moyen des variétés α ou β , régénère par saponification la variété α ; il fond à 198-199° quand on le prépare avec la variété α , et à 192° quand il résulte de l'acétylation de la variété β en liqueur alcaline.

— Le p.-azophénol benzoylé présente un double point de fusion, 210°,5-211°,5 et 249-251°. — Le p.-azo-anisol fond à 160°,5, qu'il provienne des variétés α ou β .

P. CARRÉ.

Sur la tautomérie des combinaisons diazo-aminées; O. DIMROTH, M. EBLE et W. GRUHL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2390-2401; 6.1907). — La méthylphényltriazine peut réagir sous les deux formes I et II :



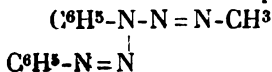
I.



II.

Elle réagit sur l'isocyanate de phényle et sur les anhydrides d'acides suivant I, tandis que sa décomposition en aniline, N et CH_3Cl par l'acide chlorhydrique est conforme à II.

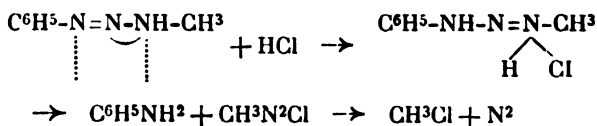
Elle se condense avec les chlorures de diazoïque, le chlorure de diazobenzène, par exemple, pour donner un bisdiaz-aminé qui, traité par l'acide sulfurique alcoolique à 0°, est décomposé en chlorure de diazobenzène, chlorhydrate d'aniline, chlorure de méthyle et azote. Ce dédoublement conduirait à représenter ce bisdiaz-aminé par la formule



, à moins d'ad-

mettre que le composé I s'isomérisé dans le composé II. L'auteur admet cette dernière manière de voir, les réactions de ce diazo-aminé étant plutôt conformes à la formule I. La facile transposition des diazo-aminés est encore démontrée par le fait suivant; on obtient le même bisdiaz-aminé par l'action du chlorure de diazotoluène sur la méthylphényltriazine, et par l'action du chlorure de diazotoluène sur la méthylphényltriazine. On obtient encore la même phényltolyltriazine par l'action du bromure de p-tolylmagnésium sur la diazotoluène-imide, et par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la diazotoluène-imide. Les préparations des autres diazo-aminés se font de même.

Pour rendre compte de la facile transposition des diazoaminés, on peut, si l'on admet la théorie des valences partielles de Thiele, les représenter par la formule : $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{R}'$. La décomposition de la méthylphényltriazine par l'acide chlorhydrique se ferait alors suivant

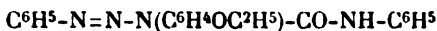


Au cours de cette étude, il a été préparé les nouveaux composés suivants :

La *méthyl-p-tolyltriazine* $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{CH}^3$ crist. dans l'éther en lamelles fus. à $81^\circ,5$; *sel d'argent* $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{N}^3\text{Ag}$, ppté cristallin. — La *méthyl-p-bromophényltriazine*, crist. fus. à $86^\circ-86^\circ,5$. — La *méthyl-p-phényltriazine*, fus. à 73° . — La *benzène-azo-p-toluène-azométhylamine* $\text{C}^6\text{H}^5-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}^3)-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}^3$ crist. dans l'alcool en aig. jaunes fus. à $84^\circ,5$; dans une opération, elle fut obtenue en crist. fus. à 76° qui, amorcés avec le précédent, ont donné les aig. fus. à $84^\circ,5$; le sel diazoïque obtenu par hydrolyse de ce bisdiaz-aminé, condensé avec le β -naphtol, a fourni le *toluène-azo- β -naphtol* fus. à 134° ; le *benzène-azo- β -naphtol* fond à 133° et le mélange équimoléculaire de ces deux substances fond à 108° . — La *benzène-azo-p-bromobenzène-azométhylamine* $\text{C}^6\text{H}^5-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}^3)-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}$ crist. dans l'alcool en aig. brun jaunâtre fus. à 119° . — La *benzène-azo-p-phényl-azométhylamine* crist. en prismes bruns fus. à $71^\circ,5$.

La *phényl-p-tolyltriazine* $\text{C}^6\text{H}^5-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}^3$ crist. en aig. rouges fus. à 90° . — La *phényl-p-phényltriazine* crist. dans

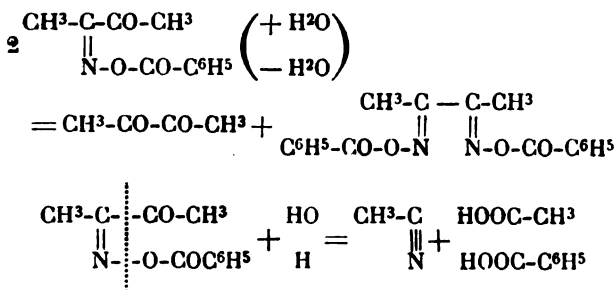
l'alcool ou l'éther en lamelles jaunes fus. à 113° ; la *N*-phényl-*N'*-benzène-azo-*N'*-*p*-phénylurée



crist. en aig. fus. à 115° ; elle est dédoublée par HCl alcoolique à 0° en chlorure de diazobenzène et *N*-phényl-*N'*-phénylurée, fus. à 187°. — La *phényl-α-naphtyltriazine* $\text{C}^6\text{H}^5\text{-NH-N=N-C}^{10}\text{H}^7$, crist. dans l'éther en aig. rouge orangé fus. à 84° ; la *N-N'*-diphényl-*N'*-naphthalène-azo-urée fond à 110°.

P. CARRÉ.

Sur la diacétyle-monoxime et l'hydrolyse de son dérivé benzoylé ; Otto DIELS et Max STERN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1629-1633 ; 4. 1907). — Le dérivé benzoylé de la diacétyle-monoxime est hydrolysé par les solutions alcalines conformément aux équations :



La *monobenzoyldiacétyle-monoxime* crist. dans l'alcool en belles aig. fus. à 115°, 5.

La *dibenzoyldiméthylglyoxime* forme des tables rhombiques fus. à 223°, sol. CHCl_3 , insol. eau, alcool et éther.

P. CARRÉ.

Sur les hydrosulfites (IV) ; A. BINZ et Th. MARX (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3855-3860 ; 28.9.1907). — On a étudié dans ce mémoire l'action de l'hydrosulfite de sodium (et aussi du sulfite) sur le chlorure de benzoyle, avec ou sans addition de pyridine. Le produit principal a été l'anhydride benzoïque ; il s'est fait de plus du bisulfure de benzoyle et aussi en présence de la pyridine des produits colorés, cristallisables, à fonction basique.

Chlorure de benzoyle et hydrosulfite. — On a chauffé pendant 2 h. en agitant, au bain de glycérine, 500 gr. de $\text{C}^6\text{H}_5\text{COCl}$ et 250 gr. d'hydrosulfite de sodium en poudre ; il se dégage SO^2 . On filtre à chaud, on distille dans le vide, pour enlever l'excès de chlorure ; le résidu lavé à la ligroïne froide atteint 150 gr. C'était

surtout de l'anhydride benzoïque, qu'on a dissous dans l'éther (1.55-1.71 0/0); il reste 6 gr. environ de *bisulfure de benzoyle* $(C^6H^5CO)^2S^2$, fus. après purification, à 132° , avec coloration rouge.

Chlorure de benzoyle, pyridine et hydrosulfite. — Dans un grand ballon, on introduit 100 gr. de chlorure de benzoyle, 60 gr. d'hydrosulfite de sodium et 100 gr. de pyridine. Le mélange s'échauffe de lui-même et bouillonne en dégageant SO^2 . Au bout d'une heure, on verse le tout dans 1 lit. d'eau; la partie insol. séchée dans le vide et épuisée par la ligroïne, lui cède 22 gr. anhydride benzoïque, 8 gr. bisulfure de benzoyle et 6 gr. ac. benzoïque. Il reste une masse jaune, finement cristalline, qui, après lavage à l'eau bouillante et à l'alcool bouillant, fond à 242° avec décomposition: elle répond à la formule brute $C^{23}H^{16}N^4S^4O^6$. Elle est insol. dans les dissolvants usuels; mais, chauffée avec de la lessive de potasse, de la pyridine ou encore de l'alcool amylique, elle se convertit en un corps rouge foncé, sol. dans l'eau bouillante, l'alcool, la pyridine, l'ac. acétique crist., insol. dans l'éther. On peut faire recristalliser ce dernier dans l'alcool méthylique en beaux prismes, d'un rouge plus ou moins foncé, fus. à 259° ; la composition de ce nouveau corps est $C^{11}H^{10}N^2S$.

Chlorure de benzoyle, pyridine et sulfite de sodium. — On a chauffé 18 h., à 210° , 28 gr. de chlorure de benzoyle et 20 gr. de sulfite de sodium anhydre; il n'y a pas eu de réaction. Mais après addition de 20 cc. de pyridine, la réaction se déclare violente à 130° et est terminée en 20 min. Il s'est fait de l'anhydride benzoïque (21 gr.) et aussi les produits colorés décrits plus haut: la base rouge s'extrait par l'alcool bouillant, et se reppte en belles aiguilles par addition de NaOH. La partie insol. dans l'alcool, après épuisement par l'eau chaude, laisse un peu de base jaune (0^{gr.}2) fus. 246° , transformable en produit rouge par NaOH à chaud. Si, au lieu de sulfite anhydre, on prend le sel hydraté crist., on ne recueille que de l'ac. et de l'anhydride benzoïque.

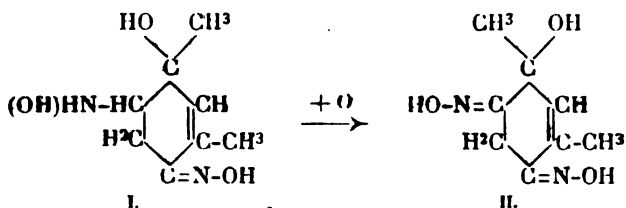
Chlorure de benzoyle, pyridine et anhydride sulfureux. — Dans un mélange refroidi de 50 cc. pyridine et 28 cc. chlorure de benzoyle, on fait passer un courant de SO^2 bien sec. La liq. s'échauffe, devient violette, puis, au bout de 1 h. 1/2, rouge foncé. Si l'on distille dans le vide à 140° , on retrouve la moitié de la pyridine; et aussi des crist. déliquescents et volatils, sans doute sulfite de pyridine. Le résidu renferme une sol. de la base rouge; on ppte cette dernière par addition de KOH, et on trouve en sol. du benzoate de potassium.

L. BOURGEOIS.

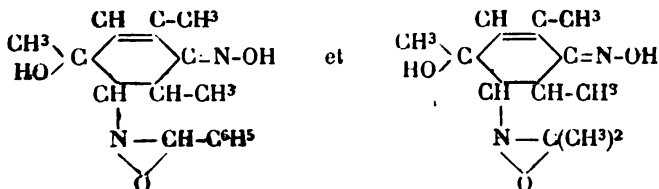
Sur l'atoxyle (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 202-205 ; 1.1908). — Histoire de l'atoxyle. En outre des travaux de Béchamp, de Fourneau, de Michaelis, d'Ehrlich et Bertheim (ces deux derniers ont montré que l'atoxyle est le sel monosodique de l'acide p. aminophénylarsinique, $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-AsO(OH)(ONa)}$), on trouve dans ce mémoire les propriétés suivantes de ce composé. L'usage de l'atoxyle a donné de bons résultats contre la syphilis, les maladies de peau et la maladie du sommeil (P. Ehrlich, *Berl. klin. Wochenschrift*, t. 10, p. 382, 1907 ; R. Koch, *ibid.*, t. 47, p. 1523, 1907). L'acide acétyl-p.-aminophénylarsinique est beaucoup moins toxique que l'atoxyle (P. Ehrlich, *loc. cit.*). Bougault (*J. pharm. et chim.*, t. 26, p. 16, 1907) étudie les réactions qualitatives de l'atoxyle ; E. Crower et E. Seligmann (*Deut. Méd. Wochenschrift*, t. 25, p. 995, 1907) étudient ses transformations dans l'organisme.

P. CARRÉ.

Action de l'hydroxylamine sur le diméthyl-2.4-quinol et ses éthers ; Eug. BAMBERGER et L. RUDOLF (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2236-2258 ; 6.1907). — La réaction de l'hydroxylamine sur le diméthylquinol fournit l'oxime du cétodiméthyl-oxo-hydroxylamino-tétrahydrobenzène (I), que les agents oxydants transforment en dioxime du diméthyl-oxo-tétrahydrobenzène (II).



Avec les éthers du diméthylquinol, on obtient des substances analogues, $\text{C}^8\text{H}^{13}(\text{OAlk})\text{N}^2\text{O}^3$. L'oxime du cétodiméthyl-oxo-hydroxylamino-tétrahydrobenzène se condense avec les aldéhydes et les acétones pour donner des composés de la forme :



La seconde molécule d'hydroxylamine est bien fixée en méta

par rapport à la fonction quinonique et en ortho par rapport à l'un des CH_3 , car la réduction de la dioxime du diméthylxytétrahydrobenzène fournit la xylylènediamine $\text{C}^6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{1,3}(\text{NH}_2)_{1,6}$.

L'oxime du *cétodiméthylxy-hydroxylamino-tétrahydrobenzène* crist. dans l'alcool en petites aig. fus. à 169° , décomp. à $171^\circ,5$, sol. dans l'acétone, l'alcool, l'eau chaude. insol. dans CHCl_3 , l'éther et dans les acides. Son *dérivé benzylidénique* crist. en lamelles fus. à 221° , décomp. vers 218° quand on le chauffe lentement; le *dérivé o-nitrobenzylidénique* se décomp. à $245^\circ,5$; le *dérivé m-nitrobenzylidénique* se décomp. à $216^\circ,5$; le *dérivé p-nitrobenzylidénique* se décomp. à $207\text{--}211^\circ$. Son *dérivé o-nitrodiazobenzénique* $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{O}^3\text{N}.$ $\text{CH-N}(\text{OH})\text{-N}^2\text{-C}^6\text{H}^4\text{-NO}^2$ crist. dans l'alcool en tables jaune orangé fus. à $196^\circ,5$, décomp. vers 191° , sol. alcool, acétone, éther, C^6H_6 et CHCl_3 , insol. ligroïne; le *dérivé p-nitrodiazobenzénique* crist. en lamelles jaune soufre, décomp. à $220^\circ,5$. Son *dérivé tribenzoylé* $\text{C}^{19}\text{H}^{36}\text{N}^2\text{O}^6$ crist. en aig. fus. à $149\text{--}150^\circ$, sol. alcool, CHCl_3 , C^6H_6 .

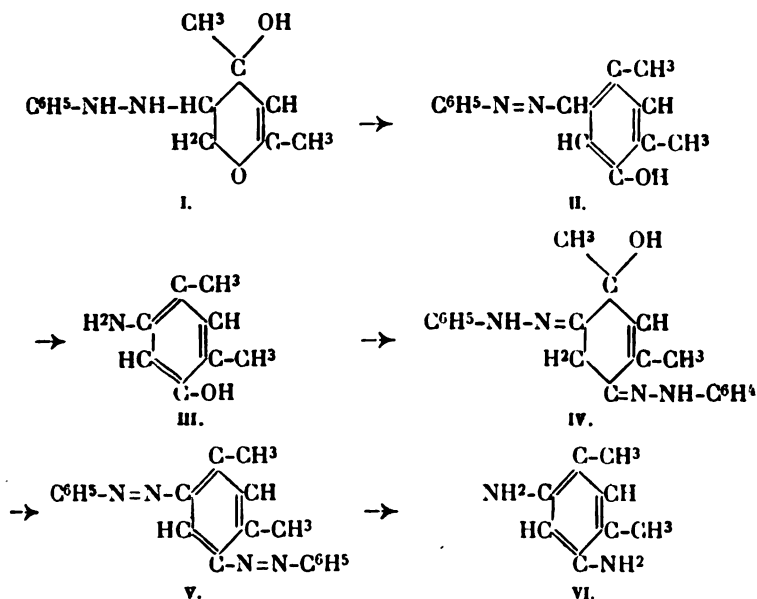
La *dioxime du diméthylxy-tétrahydrobenzène* est une poudre cristalline incolore qui brunit vers 150° et se décompose vers 176° , facilement sol. dans la pyridine et les alcalis, peu sol. alcool, éther, acétone. Son *dérivé dibenzoylé* crist. en aig. fus. à $139^\circ,5$; *dérivé tribenzoylé* crist. dans l'alcool, fond vers 153° ; crist. dans le benzène, il se ramollit à 110° et se liquéfie vers 115° (peut-être renferme-t-il alors du benzène de cristallisation). — L'oxime du *cétodiméthylxy-hydroxylamino-tétrahydrobenzène*, traitée par l'acide azoteux, fournit une *nitrosamine* $\text{C}^{16}\text{H}^{23}\text{N}^3\text{O}^7$, crist. se décomposant à $183^\circ,5$.

Le produit de condensation de l'oxime du *cétodiméthylxy-hydroxylamino-tétrahydrobenzène avec l'acétone* crist. en grosses tables incolores, fus. à $195^\circ,5$, (décomp.); *dérivé dibenzoylé*, fus. à $145\text{--}146^\circ$; ce produit de condensation réagit sur 2 mol. de p.-nitrodiazobenzène pour donner un composé $\text{C}^{26}\text{H}^{38}\text{N}^7\text{O}^8$, se décomp. à 150° , et sur l'o.-nitrodiazobenzène pour donner une substance analogue. La benzaldéhyde déplace l'acétone pour donner le *dérivé benzylidénique* correspondant; la p.-nitrophénylhydrazine le dédouble en ses composants et fournit la p.-nitrophénylhydrazone de l'acétone.

L'oxime du *cétodiméthyl-éthoxy-hydroxylamino-tétrahydrobenzène* crist. en lamelles fines fus. à 161° , sol. alcool, acétone, peu sol. C^6H_6 , H_2O ; son *dérivé benzylidénique* fond à $192^\circ\text{--}192^\circ,5$, (décomp.). — L'oxime du *cétodiméthyl-méthoxy-hydroxylamino-tétrahydrobenzène* crist. en aig. fus. à $150^\circ,5\text{--}157^\circ$, sol. alcool et acétone à chaud, peu sol. à froid.

P. CARRÉ.

Action de la phénylhydrazine sur le diméthyl-2.4-quinol ;
Eug. BAMBERGER et Em. REBER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2258-2274 ; 6. 1907). — La phénylhydrazine réagit sur le diméthyl-2.4-quinol en liqueur alcaline pour donner le céto-4-diméthyl-1.3-oxy-6-phénylhydrazino-4-tétrahydrobenzène (I), que l'oxydation transforme en diméthyl-1.3-oxy-6-benzène-azo-4-benzène (II) ; la réduction de ce dernier fournit le diméthyl-1.3-oxy-4-amino-6-benzène (III), ce qui démontre la place du groupement hydrazinique.



En solution étherée, la réaction se passe conformém. à l'équation



Il se forme la bisphénylhydrazone du dicétodiméthyl-4-tétrahydrobenzène (IV), que l'oxydation transforme en bisbenzène-azodiméthylbenzène (V) ; ce dernier fournit par réduction le diméthyl-1.3-diamino-4.6-benzène (VI), ce qui démontre la constitution des composés précédents.

Dans ce dernier cas, ou lorsqu'on effectue la réaction au sein d'un autre dissolvant neutre, l'eau, l'alcool, il se forme en même temps une petite quantité de benzène-azo-xylène



Le céto-4-diméthyl-1.3-oxy-6-phénylhydrazino-4-tétrahydro-

benzène (I) crist. dans l'alcool en fines aig. brillantes, décomp. à 213°-218°,5, très sol. dans la pyridine, peu sol. alcool, éther, CHCl_3 et C_6H_6 ; *chlorhydrate*, prismes incolores; *picrate*, crist. jaune citron décomp. à 177°; *oxalate*, aig. fus. à 180°, (décomp.). — Le *diméthyl-1.3-benzène-azo-4-oxy-6-benzène* (II) crist. dans la ligroïne en aig. jaune orangé, fus. à 113°,5-114°, facilement sol. dans l'alcool, acétone, acide acétique, C_6H_6 ; *dérivé benzoylé* fus. 115-116°. — Le *diméthyl-1.3-oxy-4-amino-6-benzène* (III), obtenu par réduction du composé précédent et aussi par réduction du diméthyl-1.3-oxy-4-nitro-6-benzène, fond à 166°,5-167°. Le céto-diméthoxyphénylhydrazino-tétrahydrobenzène est décomposé par ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré, pour régénérer la phénylhydrazine en même temps qu'il se forme du *diméthyl-1.5-oxy-4-chloro-5-phénol*, caractérisé par son *benzoate*, fus. à 94°-95°,5, et du *diméthyl-1.5-oxy-4-chloro-6-phénol*, fus. à 90-91°.

La *bisphénylhydrazone* du dicéto-4.6-diméthyl-1.3-oxy-1-tétrahydrobenzène (IV) crist. dans l'alcool ou C_6H_6 en aig. jaune citron fus. à 168°,5-169°,5, sol. dans le benzène, l'alcool, l'éther, l'acétone, la ligroïne. Le *bisbenzène-azodiméthylbenzène* (V) crist. en aig. fus. à 171°-171°,5, facilém. sol. dans l'acide acétique, peu sol. dans l'alcool, l'éther. Le *diméthyl-1.3-diamino-4.6-benzène* fond à 104°,5-105°. — La *phénylhydrazone* du céto-4-diméthyl-1.3-benzène-azo-2-dihydrobenzènes s'obtient quand on déshydrate par quelques gouttes de HCl double-normal la bisphénylhydrazone correspondante, à l'abri de l'air; elle crist. en aig. fus. à 152°,5-153°,5, sol. CHCl_3 , C_6H_6 , acétone, peu sol. alcool; elle s'oxyde à l'air en donnant le bisbenzène-azodiméthylbenzène.

Le *benzène-azoxylène* a été isolé sous la forme d'une huile, volatile avec la vapeur d'eau, distillant vers 180° sous 12 mm., et qui a été identifié par sa transformation en *benzènehydrazo-xylène*, aig. incolores fus. à 99°,5-100°.

P. CAHRÉ.

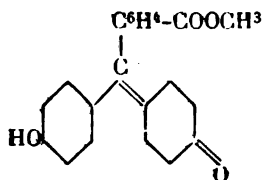
Sur le triphénylméthyle; A. E. TSCHITSCHIBABIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3056-3058; 6.7.1907). — Réponse à un récent mémoire de M. Gomberg (*ibid.*, p. 1847); l'auteur rejette la formule simple entraînant la trivalence du carbone et maintient la formule double.

L. BOURGEOIS.

Constitution des sels de phénolphtaléine et d'hydroquinone-phtaléine. Contribution à la théorie de la coloration dans le groupe du triphénylméthane; A. G. GREEN et P. E. KING (*Chem. Ind. Journ.*, t. 27, p. 4-10; 15.1.1908). — Les

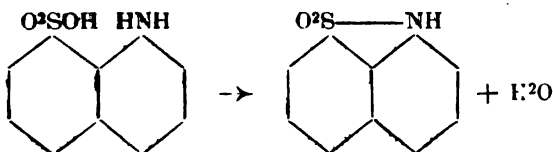
principaux résultats de ce travail ont déjà été publiés antérieurement. La phénolphthaléine dissoute dans le sulfate de méthyle à chaud, forme une solution rouge foncé d'où il n'a pas été possible d'isoler de produit défini. On arrive à isoler l'éther en chauffant la phénolphthaléine dans l'alcool méthylique bouillant additionné d'acide sulfurique et faisant passer un courant de HCl. La sol. pptée par NH_3 étendue et froide fournit un composé orangé rouge que l'on peut purifier et obtenir cristallisé. Les éthers lactoniques de la phénolphthaléine peuvent donner des éthers colorés quand ils sont traités de la même manière.

Les caractères et les propriétés de ces éthers colorés indiquent que l'on a affaire aux véritables éthers quinoniques correspondant aux sels colorés de la phénolphthaléine; leur constitution doit être :



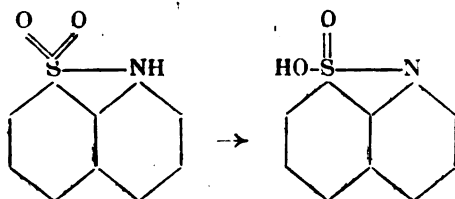
A. WAHL.

Action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide naphtylamine-sulfonique-1-8 ; F. DANNERTH (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1319-1328 ; 9.1907). — L'auteur obtient ainsi la sulfimide (naphtylsultam) :



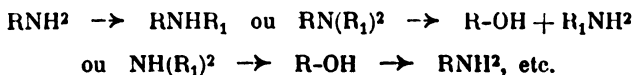
Corps en aiguilles fondant à 177-178° ; soluble dans les dissolvants habituels avec fluorescence ; donne des sels métalliques.

L'auteur étudie ensuite un certain nombre de dérivés de ce composé (dérivés alcoylés, bromés, nitrés, aminés, acétylés), ainsi que l'isonaphtylsultam et ses dérivés :



O. BOUDOUARD.

Sur l'action des sulfites sur les composés aromatiques aminés et hydroxylés (IV) ; H. T. BUCHERER et F. SEYDE (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 249-293 ; 11.4.1907). — Les amines primaires ou secondaires aliphatiques peuvent être obtenues à partir d'une amine aromatique, par alcoylation et dédoublement à l'aide du bisulfite, suivant les réactions



précédemment décrites (*Bull. Soc. Chim.* (3), t. 34, p. 400 et 1332 ; 1905 et t. 36, p. 832 ; 1906). Les auteurs ont essayé d'appliquer cette méthode à la préparation de la benzylamine, de la dibenzylamine et de la diéthylènediamine (pipérazine).

En condensant l'ac. naphthylamine-sulfonique-1.4 avec une mol. de chlorure de benzyle en prés. d'une sol. de CO^3Na^2 au B.-M. on obtient l'ac. *benzyl-naphtylamine-sulfonique* $\text{C}^{17}\text{H}^{15}\text{NSO}^3$, masse brune huileuse pouvant cristall. en aig. blanc jaunâtre ; le sel de Na est en aig. blanches. Si la condens. a lieu en prés. d'acétate de Na on obtient de plus de la *dibenzyl- α -naphtylamine*, aig. blanches f. à 108° (chlorhydrate f. à 186°). La réaction est la même avec les ac. naphthylaminedisulfoniques-1.4.7 et 1.4.8 mais les dér. benzylés n'ont pas pu être purifiés.

Si l'on chauffe longtemps à reflux ces produits de condens. avec du bisulfite à 36° B. (15 mol.), on réussit à préparer avec un rendement satisfaisant de la *monobenzylamine* pure.

Les essais de préparation des ac. dibenzyl-naphtylamine-sulfoniques corr. et de la dibenzylamine n'ont donné aucun résultat ; il se forme le dér. monobenzylé et des produits plus benzylés, qui ne donnent par ébull. avec du bisulfite que de la monobenzylamine en petite quantité. Il en est de même pour l'obtention de la pipérazine, le bromure d'éthylène ne fournissant pas avec l'ac. naphthylamine-sulfonique-1.4 de produit de condens. Si l'on part de la di- α -naphtylpipérazine, on constate qu'elle n'est pas dédoublée par le bisulfite en pipérazine et en α -naphtol, en raison de son insolubilité dans les sol. aq. ; en la sulfonant pour la rendre sol., on a cependant pu isoler à 140-160° en tubes scellés une très petite quantité de pipérazine.

La méthode au bisulfite permet par contre de préparer de nombreuses β -naphtylamines arylées. L'ac. β -naphtol-disulfonique-6.8, chauffé en sol. aq. avec de la p.-phénylène-diamine en prés. de bisulfite, fournit l'ac. *p.aminophényl- β -naphtylamine-disulfo-*

nique-6.8, aig. jaunâtres; avec le p.-aminophénol, il donne l'*ac. p.-oxyphényl-β-naphtylamine-disulfonique-6.8*. L'*ac. β-naphtol-3.6-disulfonique* ne se condense ni avec l'aniline ni avec la p.-phénylène-diamine; avec une mol. de cette dernière, l'*ac. β-naphtol-sulfonique-6* fournit un produit de condens., mais les essais tentés pour isoler un *ac. dinaphtyl-p.-phénylènediamine-disulfonique* sont restés infructueux.

La condens. en présence de bisulfite de l'*ac. oxynaphtoïque-2.3* avec les amines aromatiques présente un intérêt particulier en permettant de préparer la *p.-tolyl-β-naphtylamine* avec un rend. de 81 0/0; la *m.-tolyl-β-naphtylamine*, $C^{17}H^{15}N$, aig. blanches f. à 67-68°; l'*o.-tolyl-β-naphtylamine* f. à 105° au lieu de 95-96°; la *p.* et l'*o.-méthoxyphényl-β-naphtylamines*, lamelles f. à 104° et à 68°, sol. dans les solvants organiques; la *p.-éthoxyphényl-β-naphtylamine*, $C^{18}H^{17}NO$, f. à 95°; la *m.-aminotolyl-β-naphtylamine*, $C^{17}H^{16}N^2$ f. à 95° (chlorhydrate f. à 205°); la *p.-aminophényl-β-naphtylamine*, $C^{16}H^{14}N^2$, aig. f. à 94°, sol. dans l'eau bouill., donnant un *mono* et un *dichlorhydrate* f. à 240° avec décomp.; un *dér. mono-acétylé* f. à 160°, accompagnée d'un peu de *dinaphtyl-p.-phénylène-diamine* f. à 228°. Avec l'*ac. o.-aminobenzoïque*, l'*ac. oxynaphtoïque-2.3* fournit dans les mêmes conditions l'*ac. naphtylanthranilique* f. à 208° déjà connu, à côté de *phényl-β-naphtylamine* et de *β-naphtol*. Avec l'*ac. amino-5-salicylique* on obtient l'*ac. β-naphtyl-amino-5-oxybenzoïque*, $C^{17}H^{13}NO^3$, lamelles f. à 176°, presque insol. dans l'eau froide; avec l'*ac. métanilique*, l'*ac. phényl-β-naphtylamine-sulfonique-3'*, $C^{16}H^{12}NSO^3H$ sol. dans l'eau (*sel de Na*, aig. blanches); avec l'*ac. sulfanilique*, l'*ac. phényl-β-naphtylamine-sulfonique-4'* (*sel de Na*, poudre crist., *sel de Cu* vert clair, peu sol.); avec la p.-rosaniline, on obtient un mélange de fuchsines différemment naphtylées; il en est de même avec la safranine.

Le bisulfite n'a aucune action sur l'éther éthylique de l'*ac. oxynaphtoïque*, soit seul, soit en présence de p.-phénylène-diamine ou de p.-toluidine. Chauffé en tubes scellés à 125-150° avec du sulfite neutre d'ammoniaque et NH^3 , cet éther est transformé en *amide β-oxynaphtoïque* f. à 215-216°, au lieu de 185°, accompagnée de *β-naphtylamine*.

L'*ac. nigrotinique* commercial (*ac. dioxy-2.8-naphtalène-carbonique-3-sulfonique-6*), que l'on peut purifier par transformation en sel de p.-toluidine, se condense avec cette amine en présence de bisulfite en donnant, avec un faible rend., l'*ac. p.-tolyl-amino-2-naphtol-8-sulfonique-6*, aig. Dissous dans KOH et chauffé avec du bisulfite seul, il perd CO^2 en donnant l'*ac. dioxy-2.8-naphtalène-*

sulfonique-6 identique à celui qui se forme à partir du sel G. ; traité par le sulfite d'ammon. et NH_3 en autoclave à 150° , il est transformé en *ac. amino-2-oxy-8-naphtalène-sulfonique-6*, identique à l'*ac. commercial-γ* (*ac. amidé G.*) ; ces réactions établissent donc les relations qui existent entre ces trois comp. dont la constitution était encore douteuse.

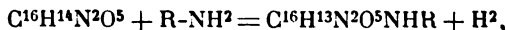
F. MARCH.

Sur la naphtoquinone-2.6 ; Richard WILLSTAETTER et Jakob PARNAS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1406-1415 ; 4.1907). — La naphtoquinone-2.6 a été préparée par l'oxydation du dioxynaphtalène-2.6 en solution benzénique, au moyen du bioxyde de plomb.

Le *dioxynaphtalène-2.6* fond à 218° (corr.) ; son *éther diméthyl-lique* crist. en lamelles allongées fus. à 150° . — La *naphtoquinone-2.6* est en petits crist. d'un rouge jaunâtre sol. dans les alcools méthyl. et éthyl., acétone, acide acétique, peu sol. C_6H_6 et CHCl_3 ; chauffée, elle subit une transformation vers $130-135^\circ$ et devient grise. Elle se distingue des o. et p.-naphtoquinones par son pouvoir oxydant plus énergique ; c'est ainsi qu'elle met en liberté l'iode d'une solution d'acide iodhydrique diluée, tandis que ses isomères o. et p. sont sans action. Par réduction, elle régénère le dioxynaphtalène-2.6, en même temps qu'il se forme divers produits de condensation non étudiés. Avec le dioxynaphtalène, elle forme un produit d'addition, $\text{C}^{30}\text{H}^{14}\text{O}^4$, aig. microscopiques d'un bleu verdâtre qui se décolorent sans fondre à $124-125^\circ$.

P. CARRÉ.

Condensation des colorants de la gallocyanine avec les composés amidés ; E. GRANDMOUGIN et E. BODMER (commun. prélimin.) (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 199-200 ; 26.2.1907). — La condensation du Prune pur avec l'aniline et les dér. amidés se produit suivant l'équation :



une partie de la mat. color. étant réduite en leucodérivé. Avec l'*ac. m-aminobenzoïque*, en présence d'acétate de Na et d'*ac. acétique* à $100-120^\circ$, il donne un comp. $\text{C}^{23}\text{H}^{19}\text{N}^3\text{O}^7$, crist. verts sol. dans les alcalis ; avec la *m-nitraniline*, un comp. $\text{C}^{23}\text{H}^{18}\text{N}^4\text{O}^7$ insol. dans les alcalis. D'autres produits de condens. ont encore été obtenus avec le Prune pur et l'*ac. p-aminobenzoïque*, l'*ac. anthranilique*, la *p-nitraniline* ; avec la corréine et l'aniline, la *m-nitraniline*, l'*ac. m-aminobenzoïque*.

F. MARCH.

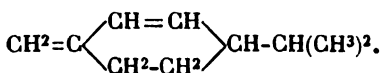
Sur quelques cyclogallipharates et sur la façon dont se comporte l'acide cyclogallipharique avec le chlorure ferrique; H. KUNZ-KRAUSE et R. RICHTER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 306-322; 11.4.1907). — L'ac. cyclogallipharique $C^{20}H^{34} \begin{smallmatrix} OH \\ COOH \end{smallmatrix}$

et certains de ses sels ont été précédemment décrits (*Bull. Soc. Chim.* (3), t. 34, p. 892; 1905). Le sel de K se présente en fines aig. incol. f. à 73°,5, très sol. dans l'eau comme les sels de Na et de NH^4 . Le sel de Ba, poudre blanche, amorphe, suinte à 89-90° et f. à 121°; il renferme $2H^2O$; le sel de Cd f. à 135°,5, celui de Cu, ppté vert clair, renferme $1H^2O$ et f. à 81°; ils sont insol. dans l'eau. Le sel mercurique est une poudre blanche, se colorant peu à peu en jaune; le sel mercureux, ppté amorphe f. à 139°,5, renferme $3H^2O$. Le sel normal de Pb n'a pas pu être isolé; on obtient une poudre blanche, qui est un sel basique, sans pt de f. fixe.

$FeCl^3$ n'a pas d'action oxydante sur l'ac. cyclogallipharique; par pption d'une sol. aq. d'un sel alcalin neutre avec $FeCl^3$ on obtient, non pas le sel ferrique neutre, mais un cyclogallipharate de comp. $Fe(OH)(C^{21}H^{35}O^3)^2$, poudre violet rouge f. à 63° avec décomp., insol. dans l'eau, partiellement sol. dans l'alc. avec color. rouge violet, sol. dans l'éther, CS^2 , $CHCl^3$, C^6H^6 .

F. MARCH.

Phellandrène synthétique et naturel; J. KONDAKOW et J. SCHINDELMEISER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 141-145; 16. 2.1907). — Le phellandrène obtenu à partir du dibromure de carvomenthène (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 159; 1907) donne un nitrosite sous deux modif., l'une difficilement sol. dans C^6H^6 et f. à 102°-103°,5; l'autre, plus sol. et f. à 94-95°, présentant une très grande ressemblance avec les nitrites α et β du pseudophellandrène; de ses propriétés résulte la constitution :



Les dér. d'addition d'ac. HCl en sol. acétique au phellandrène retiré de l'essence de *Phellandrium aquaticum*, étudiés dans le mémoire précédent, n'ont pas été obtenus purs : le monochlorhydrate f. non pas à 110°, mais à 126°, et n'est autre que du chlorhydrate de pinène; le dichlorure (Eb. ₁₆ = 122°,5-125°) donne par distill. fract. un produit solide f. à 50°, inactif (dichlorhydrate de dipentène trans). Quant à la fraction intermédiaire, traitée par KOH alcool., elle fournit, à côté du monochlorhydrate, du dipen-

tène éb. à 177-185°, $d = 0.845$, $n_D = 1.4718$, inactif. Ces résultats ne peuvent s'expliquer que par la présence de pinène ou de pseudopinène dans le phellandrène ou bien par la transformation du phellandrène lui-même. On ne trouve pas dans la littérature d'indication sur la présence du pinène dans le phellandrène, mais certaines de ses réactions la laisseraient supposer; de nouvelles recherches à ce sujet sont en cours.

F. MARCH.

Sur la question de la tautométrie dans les benzimidazols ; O. FISCHER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 88-93; 31.1.1907). — Les benzimidazols et les naphthimidazols présentent, selon l'auteur, un cas de tautométrie, tandis que Meldola (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 32, p. 569; 1904) admet que le μ -méthyl-naphthimidazol existe sous deux formes isomères.

L'auteur, en collab. avec Köfler, a vérifié l'exactitude des expériences de Meldola et de ses élèves; mais de ces deux soi-disant isomères, l'un, le comp. f. à 169° ou à 172-173° (corr.), est bien le μ -méthyl-naphthimidazol; il est identique à la base de Prager et a pu être obtenu crist. à partir de l' α,β -naphtylènediamine et de l'ac. acétique. Le second, f. à 264°, doit par contre, comme le montrent son pt de f. élevé, son insolubilité, sa décomp. par distillation et son produit de réduction, qui n'est autre que le μ -méthyl-naphthimidazol lui-même, être considéré comme une *oxanhydrobase* et renferme 2H de moins que le premier avec la form. $C^{12}H^{10}N^2O$. On ne connaît donc jusqu'à présent qu'un seul μ -méthyl-naphthimidazol.

En collab. avec F. Roemer, l'auteur a de nouveau vérifié que les deux dér. monométhylés du μ -méthyltolimidazol, obtenus à partir des N-méthyltolylènediamines 3 ou 4, fournissent avec CH^3I en sol. dans l'alco. méthylique le même iodométhylate f. à 221° et le même carbinol f. à 167-168°. Il est cependant douteux que ces deux dér. soient des tautomères; CH^3I se fixe très probablement sur la double liaison en donnant dans les deux cas un même iodure instable qui se transforme ensuite en iodure d'ammonium stable.

F. MARCH.

Quelques condensations avec l'urée; emploi de l'urée pour introduire les éléments de l'ammoniaque ; O. KYM (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 323-327; 11.4.1907). — La condensation de l'urée ou de la sulfo-urée avec le chlorhydrate d'o-phénylène-diamine constitue un procédé très simple pour obtenir avec un bon rendement et à l'état pur l'o-phénylène-urée (ou α -oxybenzimi-

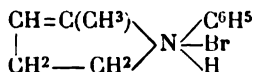
dazol) et l'o-phénylène-thio-urée (ou α -sulfhydrylbenzimidazol)
 $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \geq \text{C}-\text{OH}$ (ou SH).

On chauffe parties égales des deux produits au bain d'huile pendant une 1/2 heure, à 130-140° dans le 1^{er} cas, à 170-180° dans le second ; il se dégage beaucoup de NH_3 . On reprend la masse par une lessive de soude ét. chaude, on filtre dans de l'ac. HCl ét. qui ppte l'o-phénylène-urée.

Si l'on chauffe l'urée (3 p.) avec du dinitrophénol-1.2.4 (1 p.) au bain de nitrobenzène bouill. pendant 8 heures, l'hydroxyle est remplacé par NH_2 et l'on obtient de la *dinitraniline* pure avec un rendement de 75 0/0 ; la réaction est la même avec le dinitro- α -naphthol et avec le dinitro-*o*-crésol. L'*o*- et le *p*-nitrophénol n'ont pas fourni dans ces conditions les nitranilines correspondantes.

F. MARCH.

Action de l'aniline et de la p.-toluidine sur l' ω -bromopropyl-méthylcétone. Synthèse de dérivés N-phénylés de la pyrroline et de la pyrrolidine ; J. MARKWALDER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 329-369 ; 18.4.1907). — L'aniline réagit à la temp. ord. sur l' ω -bromopropylméthylcétone en donnant, non pas la *phénylaminopropylméthylcétone* $\text{CH}_3\text{-CO-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-NHC}^6\text{H}_5$, mais, par suite d'une déshydratation, le *bromhydrate de la N-phényl- α -méthyl- Δ^2 -pyrroline*, possédant vraisemblablement la formule :



Cette base ne peut cependant pas être isolée ; si l'on neutralise HBr, on obtient la cétone cherchée en crist. f. à 23-25°, insol. dans l'eau., sol. dans l'alc., l'éther ; mais par évaporation de ces solvants ou par dessiccation dans le vide, elle se transforme en une huile qui a la comp. d'un anhydride formé par départ de $1\text{H}_2\text{O}$ pour 2 mol. de cétone. La cétone, comme son dér. huileux, fournit une *oxime* f. à 86-88°, une *phénylhydrazone* huileuse, une *semicarbazone*, lamelles f. à 142°, un dér. *benzoylé* huileux.

En présence des ac. elle se déshydrate avec formation de sels de la N-phényl- α -méthylpyrroline : le *chlorhydrate*, le *bromhydrate*, le *sulfate* sont sirupeux, le *picrate* crist. en aig. jaunes, f. à 132°, le *chloroplatinate* est instable.

La réduction de la cétone, en sol. ac. ($\text{Sn} + \text{HCl}$), conduit à la *N-phényl- α -méthylpyrrolidine* de Scholz et Friehehl, éb. à 134°.

sous 25 mm. (*chlorhydrate* sirupeux, *sel double d'étain* f. à 107-109°, *chloroplatinate* jaune orangé f. à 114° avec déc., *chloraurate*, instable, *picrate* f. à 110°). En sol. alcaline (Na + alc.) on obtient, au contraire, le *phénylaminopropylméthylcarbinol*, $C^{11}H^{17}NO$, huile épaisse, d'odeur agréable, assez stable, sol. dans les ac. sans donner de sels cristallisés.

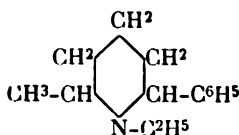
Comme l'aniline, la *p*-toluidine fournit en sol. étherée avec la bromopropylméthylcétone, la *p*-*méthylphénylaminopropylméthylcétone* $CH^3-CO-(CH^2)^3-NHC^6H^4CH^3$, aig. f. à 73°, se comportant comme la cétone précédente. Le *picrate* de la *N*-*p*-*méthylphényl*- Δ^2 - α -*méthylpyrroline* crist. en prismes orangés, f. à 132°. L'*oxime* f. à 131-132°, son *chlorhydrate* à 154°. Le *carbinol* f. à 64°.

Enfin un essai de préparation de l'ac. *N*-phényl- α -pyrrolidine-carbonique par oxydation, à l'aide de MnO^4K en sol. sulfurique, de la *N*-phényl- α -méthylpyrrolidine n'a pas donné de résultat.

F. MARCH.

Sur la stéréo-isomérisie des substances à azote asymétrique pentavalent et à carbone asymétrique; M. SCHOLTZ et E. WASERMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 685-690; 2.1907). — Etude des produits d'addition de l'iodure de benzyle aux deux isomères de la *N*-éthyl-méthyl-phénylpipéridine. Ces derniers se préparent ainsi : L' α -méthyl- α' -phénylpipéridine, déjà préparée par Scholtz (*Bull.* (3), t. 16, p. 301; 1896) est séparée en deux bases actives par cristallisation fractionnée des bitartrates jusqu'à pouvoir rotatoire constant. Pour la base d., $\alpha = -46^{\circ},1$; la base l. a donné : $\alpha = +45^{\circ}$.

La base l., traitée par l'iodure d'éthyle, fournit la *N*-éthyl-méthyl-phénylpipéridine-l. :



avec une faible quantité de son iodéthylate. La *N*-éthyl-méthyl-phénylpipéridine-l est un liquide dont l'odeur rappelle celle de la pipéridine, distillant à 258°, et à 131° sous 12 mm. ; $D_4^{20} = 0.9519$; $\alpha_D = -64^{\circ},5$. Traitée par l'iodure de benzyle, elle fournit deux produits d'additions isomères, $C^{21}H^{28}NI$; un *dérivé* α , cristaux blancs fus. à 184°. $\alpha_D^{16} = -7^{\circ},35$, et un *dérivé* β , en crist. fus. à 205°, plus soluble dans le chloroforme que le *dérivé* α ; $\alpha_D^{15} = -11^{\circ},03$. Le *dérivé* β se forme en plus faible quantité que le *dérivé* α .

La base d, traitée par C^2H^5I , fournit la *N-éthyl-méthyl-phényl-pipéridine-d*, liquide distillant à 257° ; $D_4^{20} = 0.9517$; $\alpha_D^{15} = +64^\circ, 1$. Celle-ci fixe l'iodure de benzyle pour donner un *dérivé* α fus. à 184° , $\alpha_D^{15} = +7^\circ, 35$, et un *dérivé* β fus. à 205° ; $\alpha_D^{15} = +11^\circ, 03$, en moins grande quantité que le *dérivé* α .

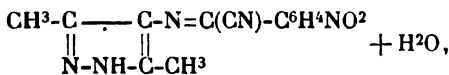
La cristallisation du mélange équimoléculaire des *dérivés* d et l- α fournit un *dérivé inactif* α , fusible à 202° ; l'*inactif* β fond à 205° .

P. CARRÉ.

Sur le phényl-1-méthyl-5-pyrazol; R. STÖRMER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 484-488; 2.1907). — L'auteur a préparé le phényl-1-méthyl-5-pyrazol avec un bon rendement en chauffant la phényl-1-méthyl-5-pyrazolone-3 avec le tribromure de phosphore. Il bout à $263^\circ, 5$ sous 762 mm. Par oxydation au permanganate, il fournit l'acide phényl-1-pyrazolcarbonique-5 de Claisen et Roosen, fusible à 183° . Son *chloroplatinate* anhydre fond à $198-199^\circ$; son *chloraure* fond à $124-125^\circ$; son *picrate* fond à $97-98^\circ$; son *iodométhylate* fond à $256-257^\circ$; son *iodéthylate* fond à 208° . Le point de fusion du chloroplatinate étant notablement différent de celui indiqué par Claisen et Roosen (171°), il a montré que cette différence provenait de la présence du chloroplatinate de phényl-1-méthyl-3-pyrazol dans le produit de ces derniers auteurs.

P. CARRÉ.

Condensations de dérivés nitrosés dans la série des pyrazols; Franz SACHS et Paul ASLEBEN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 664-678; 2.1907). — Le diméthyl-3.5-nitroso-4-pyrazol, condensé avec le cyanure de p.-nitrobenzyle, a fourni le *diméthyl-3.5-(α -cyanonitro-4-benzylidène-amino)-4-pyrazol*,

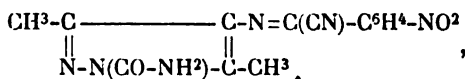


aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau, peu sol. dans l'alcool et l'acide acétique, soluble dans l'acétone, fus. à 229° , en se colorant en brun; avec les alcalis en solution alcoolique, il donne des sels rouge foncé. La condensation s'effectue sous l'influence de l'ammoniaque ou de la pipéridine. — Le dinitro-3.6-toluène a fourni le *diméthyl-3.5-(dinitro-2.4-benzylidène-amino)-4-pyrazol*, qui cristallise dans l'alcool méthylique en aiguilles d'un brun jaunâtre, devenant rouges à 195° et fus. à 212° ; par cristallisation dans l'alcool éthylique, il se présente sous deux formes (petits prismes

brun rouge et tables jaune clair); il est insol. dans H^2O , C^6H^6 et l'éther de pétrole.

Les auteurs ont préparé d'une manière analogue : le *diméthyl-3.5-phényl-1-(α -cyanonitro-3-benzylidène-amino)-4-pyrazol*, prismes rouge orangé fus. à 160° , sol. dans l'acétone et CHCl^3 , peu sol. dans l'alcool, l'acide acétique, l'éther. — Le *diméthyl-3.5-p.-bromophényl-1-(α -cyanonitro-4-benzylidène-amino)-4-pyrazol*, aig. jaunes fus. à 218° , 5, sol. CHCl^3 et CH^3OH . Le *diméthyl-3.5-p.-bromophényl-1-nitroso-4-pyrazol*, ayant servi pour sa préparation, a été obtenu par l'action de la p.-bromophénylhydrazine sur l'isonitroso-acétylacétone; il cristallise dans l'alcool en aig. fus. à 122° . — Le *diméthyl-3.5-tolyl-1-(trinitro-2.4.6-benzylidène-amino)-4-pyrazol*, aig. orangées fus. à 235° , sol. C^6H^6 et toluène, insol. dans les solvants ordinaires, a été préparé avec le *diméthyl-3.5-p.-tolyl-1-nitroso-4-pyrazol*, aig. vertes fus. à 109° , 5.

L'isonitroso-acétylacétone, condensée avec la semicarbazide, fournit le *diméthyl-3.5-carbamyl-1-nitroso-4-pyrazol*, aig. vertes à reflets bleus, sol. alcool, acétone et CHCl^3 , fus. à 130° en se décomp., et la *monosemicarbazone de l'isonitroso-acétylacétone*, aig. d'un jaune sale fus. à 192° , 5. Le premier de ces corps, condensé avec le cyanure de p.-nitrobenzyle, a donné le *diméthyl-3.5-carbamyl-1-(α -cyanonitro-4-benzylidène-amino)-4-pyrazol*,



aig. orangées ins. dans les solvants usuels, sauf l'acétone, fus. à 227° . — L'isonitrosobenzoylacétone et l'hydrazine ont fourni le *méthyl-3-phényl-5-nitroso-4-pyrazol*, aig. vert foncé sol. alcool, acétone et ac. acétique, insol. C^6H^6 , CHCl^3 et éther, fus. à 153° ; condensé avec le cyanure de p.-nitrobenzyle, il conduit au *méthyl-3-phényl-5-(α -cyanonitro-5-benzylidène-amino)-4-pyrazol*, tables rhombiques jaune rouge, sol. acétone et acide acétique, insol. alcool, C^6H^6 , CHCl^3 , éther, fus. à 136° . Le *méthyl-3-phényl-5-(dinitro-2.4-benzylidène-amino)-4-pyrazol*, crist. dans l'acide acétique en prismes jaune rougeâtre, peu sol. alcool, éther, C^6H^6 et CHCl^3 , fus. à 240° . — Le *méthyl-3-diphényl-1.5-nitroso-4-pyrazol*, crist. en tables rhombiques, vert clair, sol. dans les solvants usuels, fus. à 137° , 5. Le *méthyl-3-diphényl-1.5-(α -cyanonitro-4-benzylidène-amino)-4-pyrazol*, fond à 156° , prismes sol. C^6H^6 , CHCl^3 , acétone, peu sol. alcool, acide acétique et éther. L'*azoxyméthyl-3-diphényl-1.5-pyrazol* $\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{N}^3$.NON. $\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{N}^3$, fond à 211° , lamell. s.

brun clair, sol. C^6H^6 et acide acétique, très peu sol. alcool et acétone. — Le *p*-bromophényl-1-phényl-5-nitroso-4-pyrazol fond à 130° , tables vert pâle sol. $CHCl^3$, C^6H^6 , acide acétique, acétone, peu sol. alcool. Le méthyl-3-phényl-5-*p*-bromophényl-1 (α -cyano-nitro-4-benzylidène-amino)-4-pyrazol fond à 194° , crist. rhombiques sol. acide acétique et acétone, peu sol. alcool. Le méthyl-3-*p*-nitrophényl-1-phényl-5-nitroso-4-pyrazol fond à 135° , crist. rhombiques vert olive, sol. acétone, C^6H^6 , $CHCl^3$, peu sol. alcool, acide acétique. La *p*-nitrophénylhydrazone de l'isonitroso-3-benzoylacétone fond à 211° (décomp.), prismes jaune foncé sol. CH^4O , alcool, acétone, acide acétique, insol. $CHCl^3$, C^6H^6 . Le méthyl-3-carbamyl-1-phényl-5-nitroso-4-pyrazol fond à 128° , aig. vertes sol. alcool, acétone et acide acétique, presque insol. éther, C^6H^6 , $CHCl^3$. Le méthyl-3-carbamyl-1-phényl-5- $(\alpha$ -cyanonitro-4-benzylidène-amino)-4-pyrazol fond à 235° , aig. rouges sol. acétone et acide acétique, peu sol. alcool, $CHCl^3$, C^6H^6 . La diméthyl-2.3-phényl-1- $(\alpha$ -cyanonitro-4-benzylidène-amino)-4-pyrazolone-5 (condensation de la nitroso-antipyrine avec le cyanure de *p*-nitrobenzyle) fond à 270° , lamelles jaune rouge sol. C^6H^6 , $CHCl^3$, acide acétique, peu sol. acétone, alcool.

P. CARRÉ.

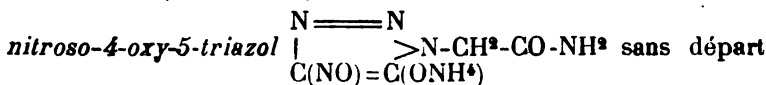
Sur l'acide N-amino-1-triazol-3.4-dicarbonique-2.5; Th. CURTIUS, August DARAPSKY et Ernst MULLER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1194-1197; 3.1907). — Les auteurs ont déjà montré (voir plus haut) que parmi les produits résultant de l'action de la lessive de potasse concentrée sur le bis-diazo-acétate de potassium, il se trouve du N-aminotriazoldicarbonate de potassium. Ce dernier, traité par SO^4H^2 dilué, fournit l'acide N-amino-1-triazol-3.4-dicarbonique $NH^2-N \begin{cases} C(CO^2H)=N \\ | \\ C(CO^2H)=N \end{cases} + H^2O$, aig. fondant à 77° avec dégagement de CO^2 et transformation en N-aminotriazol.

P. CARRÉ.

Sur le sel d'ammonium de l'acétamino-1-oxy-5-triazol; Théodor CURTIUS et Ernst WELDE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1197-1200; 3.1907). — Le sel d'ammonium de l'acétamino-oxytriazol, récemment obtenu par Curtius et Thomson [*Bull. Soc.* (4), t. 4, p. 1285], doit être

représenté par la formule :
$$\begin{array}{c} N=N \\ | \\ N-C(NH^4) \end{array} > N-CH^2-CO-NH^2$$
, car il peut

fournir un dérivé nitrosé, le sel d'ammonium de l'acétamino-1-



d'ammoniaque; ce composé détone à 138°; il peut fixer par addition 2 atomes de Br; Dimroth et Taub [*Bull. Soc.* (4), t. 3, p. 328]

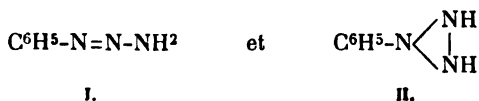
le regardent comme un dérivé isonitrosé $\text{C}(:\text{N.O.NH}^2)-\text{C}: \text{O}$, mais les auteurs n'ont pas tranché cette question. P. CARRÉ.

Réponse à Carl Bülow; Th. CURTIUS, August DARAPSKY et Ernst MULLER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1470-1477; 4.1907). — Les auteurs montrent que les raisons apportées par Carl Bülow (*Bull. Soc.* (4), t. 3, p. 331), pour montrer l'identité de la dihydrotétrazine et du N-aminotriazol, sont insuffisantes, et que d'ailleurs l'obtention de ce dernier à partir de l'acide N-aminotriazoldicarbonique ne laisse aucun doute sur sa constitution. P. CARRÉ.

Sur la phényltriazine; Otto DIMROTH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2376-2389; 6.1907). — La phényltriazine a été préparée en réduisant la diazobenzène-imide par le chlorure stanneux, en solution chlorhydrique éthérée. En opérant à —18°, il se sépare à l'état cristallin un chlorure double de Sn et de phényltriazine qui ne peut être séché sans décomposition. La base se sépare en décomposant ce sel double par la soude à —18°, ou mieux encore par l'intermédiaire de sa combinaison cuivreuse $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^3.\text{H.Cu}$, qui s'obtient en agitant le sel double de Sn avec du chlorure de cuivre ammoniacal; cette combinaison cuivreuse est décomposée par les acides minéraux avec dégagement d'azote et formation d'aniline. La phényltriazine libre a été isolée par décomposition du dérivé cuivreux au moyen d'une solution aqueuse de cyanure de potassium à —18°, en présence d'éther qui la dissout; on la précipite par l'éther de pétrole sous la forme de lamelles fus. à 50° en se décomposant, et qui, au bout de peu de temps, se transforment spontanément en un isomère fus. à 40°; ce dernier dissous dans l'éther à —18° et, précipité de nouveau par la ligroïne, régénère la variété fus. à 50°. Cette base est très instable et se décompose très facilement en azote et aniline sous l'influence des acides.

Cette isomérisie peut se représenter de différentes façons; la plus

conforme aux propriétés de la phényltriazine paraît être d'adopter pour les isomères les formules suivantes :

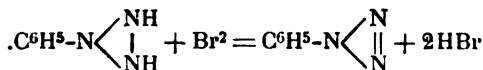
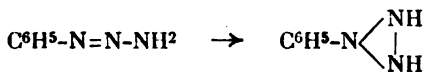
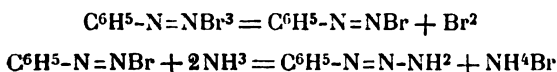


Elle réagit, en effet, sur l'isocyanate de phényle pour donner la *N-phényl-N'-benzène-azo-urée* $\text{C}^6\text{H}^5\text{-N=N-NH-CO-NH-C}^6\text{H}^5$, qui crist. dans le benzène en aig. fus. à 141° , (décomp.), ce qui est conforme à la formule I. L'isocyanate de phényle réagit d'une manière analogue sur la méthylphényltriazine pour donner la *N'-méthyl-N-méthyl-N'-benzène-azo-urée* $\text{C}^6\text{H}^5\text{-N=N-N(CH}^3\text{)-CO-NH-C}^6\text{H}^5$, crist. dans l'alcool absolu, fus. à 104° . — La phényltriazine oxydée par la solution ammoniacale d'argent ou par l'hypobromite de

soude, fournit la diazobenzène-imide $\text{C}^6\text{H}^5\text{-N} \begin{array}{c} \text{N} \\ || \\ \text{N} \end{array}$; celle-ci a été

caractérisée par sa transformation en *diphényl-1.4-amino-5-triazol* au moyen du cyanure de benzyle et de l'éthylate de Na ; ce diphénylaminotriazol fond à 179° et non à 169° , ainsi qu'il avait été dit. Cette réaction est conforme à la formule II. — La phényltriazine réagit sur l'aldéhyde benzoïque avec dégagement d'azote et formation de benzylidène-aniline.

La facile transformation de la phényltriazine en diazobenzène-imide fait penser que la préparation de cette dernière au moyen du perbromodiazobenzène se fait en quatre phases :



P. CARRÉ.

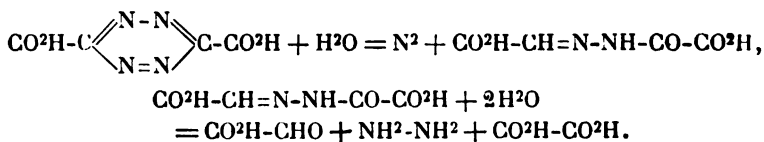
Sur l'acide tris-bis-diazométhane-tétracarbonique et le bis-diazométhane ; Th. CURTIUS, August DARAPSKY et Ernst MULLER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 815-837 ; 3.1907). — Les produits obtenus par l'action des lessives alcalines sur l'éther diazo-acétique et sur l'acide bis-diazo-acétique, envisagés jusqu'à présent comme acide tris-bis-diazométhane-tétracarbonique et comme bis-diazométhane,

sont en réalité l'acide C-aminotriazolcarbonique et le C-aminotriazol. Les auteurs ont représenté schématiquement les relations qui existent entre ces différents composés (voy. le mémoire original). Quelques-uns de ceux-ci sont nouveaux.

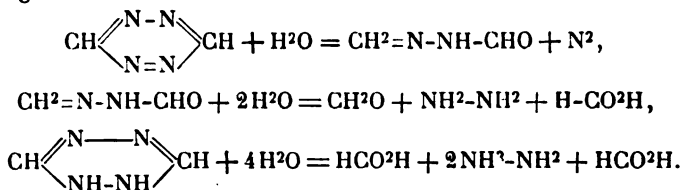
100 gr. d'éther diazo-acétique sont transformés en bis-diazo-acétate de potassium par 160 gr. de potasse caustique dissous dans 120 gr. d'eau ; le mélange est chauffé 48 à 60 heures, après une nouvelle addition de 57 gr. KOH et 93 gr. H₂O. On obtient ainsi 10 gr. de *N*-aminotriazoldicarbonate de potassium et 14 gr. d'acide C-aminotriazolcarbonique, C³H⁴O²N⁴ + 1/2 H₂O, fus. à 196°. Ce dernier fournit un *chlorhydrate* fus. à 171-172°, un *éther éthylique* fus. à 248°, et avec son sel d'Am une combin. C³H⁷O²N⁵ + C³H⁴O²N⁴ fus. à 201°, (décomp.). Chauffé à 180-185°, il donne le C-aminotriazol fus. à 159°, *picrate* fus. à 231°, *chlorhydrate* fus. à 153° ; ce dernier fond à la même température que le chlorhydrate du N-aminotriazol, qu'il n'est cependant pas possible d'obtenir par son intermédiaire ; le *benzylidène-C-aminotriazol* fond à 210°. — Le *N-aminotriazoldicarbonate acide de K*, C⁴H³O⁴N⁴K, fus. à 287°, perd facilement 1 mol. CO₂ par ébullition de sa solution aqueuse. Le *N-aminotriazol* fond à 82-83°, combinaison benzylidénique fus. à 171°. La *dihydratétrazino* fond à 125-126° en se transformant en N-aminotriazol.

P. CARRÉ.

Sur l'hydrolyse de l'acide tétrazine-1.2.4.5-dicarbonique-3.6; Th. CURTIUS, August DARAPSKY et Ernst MULLER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1176-1193; 3.1907). — L'hydrolyse de l'acide tétrazine-dicarbonique (ancien acide bis-azoxy-acétique) fournit tout d'abord l'acide glyoxylhydrazino-oxalique, qui lui-même est hydrolysé avec formation d'aldéhyde glyoxylique, d'hydrazine et d'acide oxalique.



La tétrazine et la dihydratétrazine sont hydrolysées d'une manière analogue :



L'acide glyoxyldihydrazino-oxalique réagit sur l'aldéhyde benzylique pour donner l'acide benzylidènehydrazino-oxalique et de l'aldéhyde glyoxylique. Il a été reproduit par l'action de l'hydrazine et de l'aldéhyde glyoxylique sur l'acide dihydrazino-oxalique.

L'acide tétrazinedicarbonique, par ébullition de sa sol. aqueuse, fournit du *glyoxyldihydrazino-oxalate d'hydrazine*, aig. blanches, qui se ramollissent à 190° et sont fondues à 243°, (décomp.), avec de l'aldéhyde glyoxylique et de l'hydrazine. L'hydrolyse de l'acide glyoxyldihydrazino-oxalique fournit de l'acide glyoxylique, de l'hydrazine et de l'acide oxalique.

L'acide benzylidènehydrazino-oxalique



se forme à côté d'une faible quantité de benzylidène-azine, quand on chauffe à 30° la solution aqueuse d'acide tétrazinedicarbonique et qu'on agite avec l'aldéhyde benzoïque ; il cristallise en aig. blanches fus. à 179-180°. Par hydrolyse (HCl dilué), il fournit de l'acide oxalique, de l'hydrazine et de l'aldéhyde benzoïque. Mis en contact avec l'acide chlorhydrique concentré à froid, il fournit de l'aldéhyde benzoïque et le *chlorhydrate de l'acide dihydrazino-oxalique* $\text{HCl.NH}^2\text{-NH-CO-CO}^2\text{H}$, crist. se ramollissant à 121°, fondus à 179-180°. L'acide *dihydrazino-oxalique* n'est pas fondu à 300° ; il est sol. dans l'eau chaude ; son *sel d'Ag* $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3\text{N}^2\text{Ag}$, est un ppté blanc altérable à la lum. Le *glyoxyldihydrazino-oxalate d'Ag*, $\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^5\text{N}^2\text{Ag}^2$, est un ppté blanc stable à la lum.

L'acide bis-diazo-acétique, par ébullition de sa solution aqueuse, fournit du *bis-diazo-acétate d'hydrazine*, fus. à 188-189° ; ce sel, traité par les vapeurs nitreuses, fournit l'acide tétrazinedicarbonique. Chauffé à 100°, l'acide bis-diazo-acétique, anhydre ou hydraté, se transforme en N-aminotriazol, fus. à 81°.

P. CARRÉ.

Sur la transformation de dérivés hydraziniques en composés hétérocycliques ; R. STOLLÉ (XXIII). — SUR LA CONSTITUTION DES S-DIHYDROTÉTRAZINES (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 94-98 ; 31. 1.1907). — C. Bülow considère la dihydrotétrazine sym. comme un N-aminotriazol. D'après l'auteur, les faits sur lesquels il s'appuie (formation d'un dér. monoacétylé, transformation par NO^2H en triazol-1.3.4, prod. de condensation avec l'aldéhyde) ne sont nullement probants et la constitution des comp. résultant de la transposition des *v*-dihydrotétrazines reste indécise.

F. MARCH.

Contribution à la connaissance de l'action de la bromacétophénone sur les thio-urées; R. von WALTHER (LXXXIII) (Journ. f. prakt. Ch., t. 75, p. 187-199; 26.2.1907). — La condensation de la diphénylthio-urée avec la bromacétophénone en sol. alcool. fournit le *bromhydrate* (prismes f. à 276°) de la β -*N*-diphényl- μ -

iminophénylthiazoline $\text{C}^6\text{H}_5\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{S} \text{---} \text{CH} = \text{C} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \end{array}$, aig. sol. dans l'ac. HCl (*chloroplatinate*, ppté brun clair; *picrate* f. à 173°).

Avec la di-*p*-tolylthio-urée, on obtient la β -*phényl-N-p*-tolylimino-*N-p*-tolylthiazoline $\text{C}^{23}\text{H}^{30}\text{N}^2\text{S}$, aig. f. à 188° (*chlorhydrate*, prismes f. à 235°; *bromhydrate*, aig. f. à 242°; *chloroplatinate*, ppté brun). Chauffées en tubes scellés à 130°, aucune de ces thiazolines ne subit de dédoublement. En présence de CS_2 en tubes scellés à 200°, la première se transforme en β -*N*-diphényl- μ -thiothiazoline $\text{SC} \begin{array}{l} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{S} \text{---} \text{CH} = \text{C} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \end{array}$, aig. f. à 148°; la seconde, en β -*phényl-N-p*-tolyl- μ -thiothiazoline, aig. f. à 146°; il se forme en même temps du phényl- ou du *p*-tolyl-sénévol. Ces comp. n'ont pu être transformés en oxythiazolines.

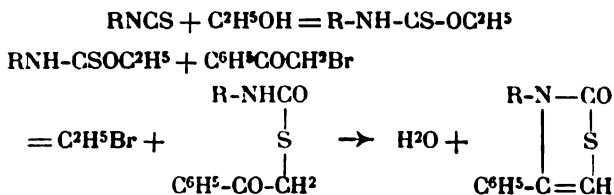
A la phényl-*p*-tolylthiourée correspond une β -*N*-diphénylimino- μ -*p*-tolylthiazoline, aig. f. à 209°, donnant avec CS_2 à 200-220° la diphényl- μ -thiothiazoline f. à 148°; on n'a pas pu isoler dans cette réaction la β -phényl-*N-p*-tolyl- μ -phénylthiazoline isomère. La di-*o*-tolylthiourée fournit de même la β -*phényl-N-o*-tolylimino- μ -*o*-tolylthiazoline $\text{C}^{23}\text{H}^{30}\text{N}^2\text{S}$, prismes f. à 120° (*chloroplatinate* brun clair; *picrate*, prismes jaunes f. à 208°), donnant avec CS_2 à 220° la β -*phényl-N-o*-tolyl- μ -thiothiazoline $\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{NS}^2$, lamelles f. à 146°.

La β -*phényl-N-m*-tolylimino- μ -*m*-tolylthiazoline $\text{C}^{23}\text{H}^{30}\text{N}^2\text{S}$, obtenue avec la di-*m*-tolylthio-urée, est en aig. f. à 103° (*chloroplatinate* brun). C'est une base moins forte que le dér. ortho et donnant avec CS_2 à 180-220° la β -*phényl-N-m*-tolyl- μ -thiothiazoline $\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{NS}^2$, aig. blanches f. à 195°.

F. MARCH.

Action de la bromacétophénone sur les sénévols et les thio-uréthanes; R. von WALTHER et H. GREIFENHAGEN (LXXXIV) (Journ. f. prakt. Ch., t. 75, p. 201-211; 18.3.1907). — La condensation de la bromacétophénone avec les sénévols en présence

d'alco. en tubes scellés, à 110°, fournit des oxythiazolines, suivant le processus :



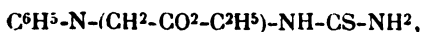
La formation intermédiaire de thio-uréthane est nécessaire, car en présence de C^6H^6 la réaction ne se fait pas.

La β -N-diphényl- μ -oxythiazoline obtenue avec le phénylsénévol est une base extrêmement faible, en prismes f. à 124°. Les tolylsénévols ont été préparés facilement et avec un rendement de 80 0/0 par décomposition des ditolylthio-urées à l'aide d'un excès d'anhydride acétique, maintenu en ébull. pendant 5-10 min. Seul le dér. para a fourni la β -phényl-N-p.-tolyl- μ -oxythiazoline, aig. f. à 130°,5.

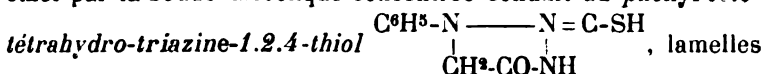
On peut obtenir ces mêmes oxythiazolines en employant, au lieu des sénévols, les thio-uréthanes corresp., que l'on chauffe avec la bromacétophénone au B.-M. en sol. alcool. Cette réaction permet de préparer en outre la β -phényl-N-m.-tolyl- μ -oxythiazoline, aig. f. à 123°, base très faible et la β -phényl-N-o.-tolyl- μ -oxythiazoline, aig. f. à 109°, et d'isoler, dans ce dernier cas, le produit sulfuré intermédiaire : $\text{C}^7\text{H}^7\text{NH.CO-S-CH}^2\text{-COC}^6\text{H}^5$ caractérisé par une grande stabilité. Ce comp., sol. dans la soude en un liq. jaune avec odeur d'acétophénone, f. à 138° et se transforme en oxythiazoline f. à 109° par ébullition avec de l'ac. acétique ou en présence d'ac. SO^4H^2 concentré.

F. MARCH.

Sur les anhydrides internes des acides thiosemicarbazino-acétiques ; M. BUSCH et Ed. MEUSSDORFFER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1021-1026 ; 3.1907). — La condensation de l'acide isosulfocyanique avec l'éther phénylhydrazino-acétique asym. fournit : l'éther de l'ac. phénylthiosemicarbazino-acétique



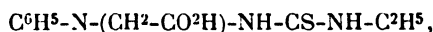
crist. blancs fus. à 115-116°, facilement sol. dans l'alcool et C^6H^6 chauds, peu sol. dans l'eau et dans l'éther; la saponification de cet éther par la soude alcoolique concentrée conduit au phényl-céto-



jaunes fus. à 172-173°, sol. alcool, CHCl_3 et acide acétique; son *éther méthylique* $\text{C}^9\text{H}^8\text{O.N}^3\text{S.CH}^3$, crist. en aig. qui se ramollissent à 190° et sont fondues à 196-197°; oxydé par l'iode en solution alcaline, le triazine-thiol fournit le *disulfure* $(\text{C}^9\text{H}^8\text{ON}^3.\text{S})^2$, aig. jaunes fus. à 159°. La saponification de l'éther ci-dessus par la lessive de soude diluée conduit à l'*acide phénylthiosemicarbazino-acétique* $\text{C}^6\text{H}^5\text{-N.}(\text{CH}^2\text{-CO}^2\text{H})\text{-NH-CS-NH}^2$, crist. brunissant vers 170° et fondant à 186°, (décomp.), avec très peu de triazine.

L'éther phénylhydrazino-acétique et l'isosulfocyanate d'éthyle ont fourni l'*éther de l'ac. phényl-1-éthyl-4-thiosemicarbazino-acétique-1* $\text{C}^6\text{H}^5\text{-N.}(\text{CH}^2\text{-CO}^2.\text{C}^2\text{H}^5)\text{-NH-CS-NH-C}^2\text{H}^5$, prismes monocliniques fus. à 84°, sol. éther, C^6H^6 . La saponification de cet éther conduit au *phényl-1-éthyl-4-céto-5-tétrahydro-triazine-1.2.4-*

thiol $\text{C}^6\text{H}^5\text{-N} \text{---} \text{N} = \text{C-SH}$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}^2\text{-CO-N-C}^2\text{H}^5$, aig. fus. à 145°, et à l'acide *phényl-1-éthyl-4-thiosemicarbazino-acétique-1*



crist. fus. à 155°. L'anhydride de l'acide diphenyl-thiosemicarbazino-acétique (*diphényl-cétotétrahydrotriazine-thiol*) antérieurement décrit, oxydé par le chlorure ferrique, fournit le *disulfure* correspondant $(\text{C}^{15}\text{H}^{13}\text{ON}^3\text{S})^2$, fus. à 190°.

P. CARRÉ.

Puissance de combinaison de la caséine avec certains acides; J. H. LONG (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1334-1342; 9.1907). — Le caractère basique de la caséine est très net. A la température ordinaire, un gramme de caséine sèche se combine avec près de 7 cc. d'acides N/10 chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfurique et acétique; la caséine se combine également aux acides tartrique, phosphorique, oxalique, etc. A chaud, la puissance de combinaison est beaucoup plus grande: dans le rapport de 1 à 4 pour l'acide chlorhydrique; pour les acides bromhydrique et iodhydrique, les vitesses de combinaison à chaud sont relativement plus grandes. Ceci peut être dû à un simple effet de la chaleur qui favorise l'union avec les groupes aminés de la caséine; mais on doit également en rechercher la cause dans les phénomènes d'hydrolyse.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE ANALYTIQUE

Une nouvelle réaction colorée du molybdène ; W. BETTEL (*Chem. News*, t. 97, p. 40 ; 1.1908). — Les solutions molybdéniques, évaporées presque à sec, neutralisées et additionnées d'eau oxygénée, prennent une coloration jaune qui, par action d'un très faible excès d'ammoniaque, passe au brun rouge quand il existe des molybdates ; la réaction serait encore sensible pour 0^{sr},000005 d'acide molybdique.

A. HÉBERT.

Détermination rapide du calcium dans l'eau ; ses rapports avec l'analyse de l'eau pour les chaudières à vapeur ; F. E. HALE (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1078-1085 ; 7.1907). — La détermination de la dureté totale par l'hydrotimétrie donne le calcium et le magnésium ; si l'on dose rapidement la chaux, on aura la magnésie par différence ; la détermination de l'alcalinité par l'acide sulfurique N/50 et le méthylorange renseignera sur la quantité de carbonates : ces trois méthodes combinées fournissent les caractéristiques d'une eau pour chaudières.

La chaux est titrée volumétriquement par le permanganate de potasse après dissolution de l'oxalate de chaux précipité dans l'acide sulfurique. L'essai demande 30 minutes. Cette méthode est générale.

O. BOUDOUARD.

Détermination du fer métallique en présence de ses oxydes ; H. G. MARTIN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1211-1214 ; 8.1907). — Le fer total est déterminé par solution, fusion du résidu insoluble et titrage ; la somme du fer ferreux et du fer métallique est déterminée par solution dans HCl dilué à l'abri de l'air et titrage ; le fer métallique est déterminé par le volume d'hydrogène dégagé par attaque au moyen de SO⁴H² dilué. L'auteur décrit un appareil permettant d'effectuer facilement la dernière partie de l'opération.

Méthode approchée, surtout s'il y a du manganèse présent.

O. BOUDOUARD.

Détermination de la silice et de l'alumine dans les minerais de fer ; G. W. DEAN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1208-1210 ; 8.1907). — L'auteur préconise l'emploi du chlorure stanneux pour

le dosage de la silice, ce qui rend l'analyse très rapide. Les nombres qu'il a obtenus sur une série de minerais concordent très bien avec ceux provenant de l'emploi de carbonate de soude ou de l'acide fluorhydrique.

O. BOUDOUARD.

Méthode au nitroso- β -naphtol pour la séparation qualitative du nickel et du cobalt; W. H. CHAPIN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1029-1032; 7.1907).

Détermination rapide du nickel en présence de chrome, fer et manganèse; C. M. JOHNSON (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1201-1208; 8.1907). — La question est intéressante au point de vue de l'analyse des aciers spéciaux, si employés aujourd'hui. L'auteur emploie la méthode ordinaire de titrage du nickel par le cyanure de potassium; mais il rend la fin de la réaction beaucoup plus nette par l'emploi d'un grand excès d'acide citrique. Le procédé est applicable en présence de Cr, Va, Tu, Mo, Mn; en particulier également s'il y a de grandes quantités de chrome et de manganèse. Nombreux résultats numériques au mémoire original.

O. BOUDOUARD.

Note sur la détermination de l'arsenic par l'essai de Gutzeit; T. F. HARVEY (*Chem. Ind.*, t. 26, p. 1226; 12.1907). — Réclamation de priorité.

A. HÉBERT.

Sur le dosage de l'acidité du sol; H. SÜCHTING (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 151-153; 1.1908). — Pour doser l'acidité du sol, l'auteur emploie la méthode qui consiste à déterminer la quantité de carbonate de chaux décomposé par les acides du sol. Il conseille d'opérer ainsi : On introduit dans un ballon 10 à 50 gr. de terre, suivant que celle-ci est plus ou moins riche en parties minérales; on ajoute un excès de carbonate de chaux, on remplit la moitié du ballon avec de l'eau bouillie, et on fait passer pendant une heure un courant d'hydrogène de façon à éliminer le CO^2 mis en liberté. On ajoute ensuite un léger excès d'acide chlorhydrique, on chasse le CO^2 comme précédemment en ayant soin de le recueillir pour déterminer la quantité de CO^2Ca non décomposé par les acides du sol. La différence entre la quantité de CO^2Ca introduit et la quantité ainsi retrouvée fournit la proportion de CO^2Ca décomposé par l'acidité du sol et par conséquent cette acidité.

En opérant ainsi, on obtient des résultats plus exacts que par la

détermination directe du CO_3Ca décomposé, car on évite l'erreur due à la formation de CO_2 par les matières organiques du sol.

P. CARRÉ.

Détermination volumétrique de l'acide phosphorique; W. D. RICHARDSON (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1314-1315; 9.1907).

— Les différences généralement observées entre les résultats des méthodes pondérale et volumétrique sont dues à la présence de l'acide sulfurique ou des sulfates; il suffit de les éliminer par le chlorure de baryum.

O. BOUDOUARD.

Détermination volumétrique du fer dans les composés ferriques; M. M. P. MUIR (*Chem. News*, t. 97, p. 50; 1.1908). — Dans la réduction du fer au minimum par le zinc et l'acide sulfurique, l'auteur profite, quand cette réduction est achevée et qu'il existe un excès de zinc, de la faculté que possède une solution aqueuse de chlorure mercurique, de déposer le mercure sur le zinc et d'arrêter la réaction de l'acide, ce qui permet de procéder de suite à l'essai au permanganate.

A. HÉBERT.

Sur le dosage volumétrique du zinc par la méthode de Schaffner; V. HASSREIDTER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 66-69; 1.1908). — Hassreidter et Prost (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 5, p. 166; 1892) ont montré que le dosage volumétrique du zinc en solution ammoniacale au moyen de Na_2S , pouvait s'appliquer aux minerais de zinc ferriques, soit en opérant en liqueur fortement ammoniacale, soit en opérant par comparaison avec une liqueur renfermant approximativement la même quantité de Zn et de fer.

Nissenson, dans un ouvrage intitulé : *Die Untersuchungsmethoden des Zinks u. s. w.*, Stuttgart, 1907), indique au contraire que l'entraînement du zinc par l'oxyde de fer précipité est inévitable, même par l'addition d'une plus grande quantité d'ammoniaque. L'auteur établit par de nouvelles expériences l'exactitude de ses résultats antérieurs. C'est ainsi que le dosage effectué dans une liqueur, qui, pour 500 cmc. renferme 250 cmc. d'ammoniaque ($D = 0,92$) donne 39,86 au lieu de 40, le rapport Zn/Fe étant 2/1; avec 430 cmc. d'ammoniaque, on trouve 39,97 de Zn. On trouvera dans le mémoire original beaucoup d'autres résultats d'analyse.

P. CARRÉ.

La détermination volumétrique de l'étain au moyen du bichromate de potassium ; H. REYNOLDS (*Chem. News*, t. 97, p. 13-15 ; 1.1908). — L'auteur a imaginé une méthode pour doser l'étain par titrage au bichromate de potassium en se servant du produit de sulfonation de l'azobenzène comme indicateur, la couleur passant du vert au rouge. Les essais synthétiques ont démontré l'exactitude du procédé. Celui-ci consiste en principe à dissoudre le métal dans l'acide chlorhydrique, à l'abri de l'air, dans un courant de gaz carbonique, et à titrer ensuite au moyen du bichromate en employant l'indicateur ci-dessus.

A. HÉBERT.

Détermination du manganèse dans l'eau ; R. S. WESTON (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1074-1078 ; 7.1907). — L'auteur utilise la méthode qui consiste à transformer le manganèse en acide permanganique par action du bismuthate de sodium ; on opère ensuite colorimétriquement. Méthode rapide et suffisamment exacte.

O. BOUDOUARD.

Analyse gazométrique de l'eau oxygénée ; W. M. DEHN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1315-1319 ; 9.1907). — On emploie un uréomètre, et on mesure l'oxygène dégagé par l'action d'un hypobromite. Résultats aussi exacts que par la méthode à l'iode ou au permanganate.

O. BOUDOUARD.

Réponse à J. Reiff ; UBBELOHDE (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 154 ; 1.1908). — L'auteur trouve que les critiques de J. Reiff sont en dehors du sujet.

P. CARRÉ.

Emploi de l'étain comme cathode dans l'analyse électrolytique quantitative du zinc, cuivre, argent, cadmium et nickel ; L. T. SHERWOOD et G. ALLEMAN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1065-1074 ; 7.1907). — Expériences effectuées avec une anode rotative. Le lecteur trouvera au mémoire original des tableaux numériques indiquant toutes les conditions des expériences : les erreurs sont en général inférieures à 0,1 pour 100.

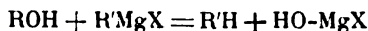
O. BOUDOUARD.

Récupération de l'ammoniaque albuminoïde des liquides distillés avec le permanganate ; F. E. HALE (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1085-1087 ; 7.1907). — On réduit le permanganate par une solution de sulfite alcalin, oxyde le sel manganoux à l'état

d'hydrate peroxydé par contact à l'air, filtre sur papier soigneusement lavé, et sur le filtrat, on fait la réaction de Nessler. Bons résultats.

O. BOUDOUARD.

Détermination quantitative des groupements hydroxyles avec l'aide des combinaisons organomagnésiennes ; Th. ZEREWITINOFF (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2023-2031 ; 11.5.1907) — L'auteur a généralisé la réaction signalée par Grignard et Tissier (*C. R.*, t. 132, p. 835) et déjà utilisée au point de vue quantitatif par Tschugaëff (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 30, p. 814 ; 1903).



On mesure le vol. du carbure gazeux dégagé. L'auteur emploie comme réactif CH_3MgI en sol. dans l'oxyde d'amyle et la pyridine séchée sur BaO. La pyridine forme avec CH_3MgI en sol. dans l'oxyde d'amyle la comb. $(\text{C}^5\text{H}_5\text{N})_2\text{IMg}(\text{CH}_3, \text{O}(\text{C}^5\text{H}_{11}))_2$ qui réagit tout à fait comme CH_3MgI sur les comp. hydroxylés, à condition d'opérer à froid, une élévation de temp. provoquant une réaction de la part de la pyridine.

La réaction du composé hydroxylé sur le magnésien est effectuée dans une sorte de nitromètre, dans une atm. qcq. ; la présence de l'air ne constitue pas un obstacle.

La méthode, simple et rapide, s'applique aux alcools, aux phénols, aux acides, aux matières sucrées, aux oximes.

M. SOMMELET.

Détermination du lactose et de la matière butyreuse dans le milkchocolate ; W. L. DUBOIS (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 556-561 ; 4.1907). — Travail entrepris dans le but d'établir la présence ou non de lait desséché dans ce produit ; pour cela, l'auteur a déterminé le lactose et le beurre.

Si l'on chauffe une solution de lactose à 86°, la lecture polarimétrique décroît ; pour corriger, il suffit de multiplier par le facteur 1.11. Le sucrose et le lactose peuvent être déterminés dans la même solution en polarisant le sucrose à la façon ordinaire et le lactose à 86° après inversion du sucrose. Quant à la matière butyreuse, on la détermine approximativement par le nombre de Reichert-Meissl.

O. BOUDOUARD.

Détermination de la cellulose dans le bois par la méthode au chlore ; A. L. DEAN et G. E. TOWER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1119-1126 ; 5.1907). — Etude critique du procédé Cross et

Bevan. Les auteurs précisent en particulier les conditions de la chloruration (nombre d'opérations et durée de chacune d'elles; vitesse du courant) qui doit aller jusqu'au blanchiment complet de la cellulose; des résultats numériques sont donnés à l'appui de ces conclusions.

O. BOUDOUARD.

Détermination quantitative de l'acétanilide dans les anti-névralgiques; A. SEIDELL (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1091-1095; 7.1907). — Pour complète saponification de l'acétanilide, on traite par l'acide chlorhydrique à 20 0/0 et on chauffe, soit une heure au bain-marie, soit cinq minutes à l'ébullition; puis on titre par la méthode au bromate de potassium. Le procédé est applicable en présence de salol; il ne l'est plus avec la phénacétine et l'antipyrine, qui ne peuvent être dosées que la première par la méthode Zeisel, la deuxième par la méthode Bougault.

O. BOUDOUARD.

Détermination des phénols dans les eaux résiduelles du gaz et leur distribution dans les liqueurs aux différentes phases de la purification; F. W. SKIRROW (*Chem. Ind. Journ.*, t. 27, p. 58-62; 31.1.1908). — L'auteur, actuellement directeur de l'Usine à gaz de Manchester, communique les résultats de nombreuses analyses qu'il est impossible de résumer; se reporter au mémoire original.

A. WAHL.

Dosage de l'indigotine dans les plantes à indigo; Cyril BERGTHEIL et R. V. BRIGGS (*Chem. Ind. Journ.*, t. 26, p. 1172-1174; 30.11.1907). — Les auteurs ont précédemment décrit une méthode permettant de doser l'indigotine dans les plantes (voy. *Bull.* (4), t. 2, p. 899). Ce procédé a été critiqué par Orchardson Wood et Bloxham qui en ont décrit deux autres; l'un basé sur le même principe que celui des auteurs et conduisant aux mêmes résultats et l'autre fondé sur une méthode nouvelle. Il est nécessaire avant tout de trouver un moyen permettant d'extraire la totalité de l'indican renfermé dans la plante. Si l'on emploie le mode opératoire de Wood et Bloxham (voy. *Bull.* (4), t. 2, p. 558) on ne peut extraire tout l'indican. On s'est donc servi du procédé d'extraction à l'eau bouillante de Rawson.

Méthode au persulfate. — Les modif. introduites par O. W. et B. sont les suivantes : a) on ajoute en une seule fois une quantité connue (1 gr.) de persulfate d'ammon. à l'extrait, b) on opère à 60°, c) le ppté est lavé aux alcalis, à l'eau, séché et pesé et le calcul établi en admettant que c'est de l'indigotine pure. Cette

dernière hypothèse n'est pas justifiée car la teneur en indigotine réelle trouvée est de 86 0/0, 82 0/0 et même 81 0/0.

Il est difficile d'éviter les pertes pendant les lavages alcalins, les auteurs préfèrent opérer de la manière suivante : le ppté est recueilli sur un filtre en amiante lavé à l'eau bouillante et à l'alcool, puis sulfoné et titré par le permanganate.

Voici un tableau des résultats obtenus avec deux extraits de feuilles fraîches pptés par les deux méthodes.

Poids de feuilles extraites par l'eau bouillante.	Vol. d'extrait précipité.	Dosage de l'indigotine	
		méth. de l'auteur.	méth. de O. W. B.
100	100	0,7725	0,6300
60	200	0,5625	0,5083

La modif. de O. W et B. donne des chiffres trop faibles dans les deux cas, ce qui était à prévoir car la quantité fixe de persulfate que l'on ajoute est ou trop faible ou trop forte. Cela est démontré de plus par une série d'expériences dans lesquelles on a pris des volumes différents d'un extrait de 200 gr. de feuilles dans 1 l. d'eau en pptant par le persulfate. On a trouvé :

Avec 50 cc.....	0,686 d'indigotine
— 100.....	0,764 —
— 150.....	0,825 —
— 200.....	0,862 —
— 250.....	0,876 —
— 300.....	0,833 —

On arrive à un max. quand la quantité de persulfate est voisine de celle exactement nécessaire. Il est donc certain qu'on ne peut arriver à de bons résultats avec une méth. utilisant une quantité fixe de persulfate.

Il est prudent de faire les additions d'oxydant par petites portions de 2 cc. de solution à 5 0/0. En ce qui concerne la temp. les auteurs recommandent 45-50°; les temp. plus élevées augmentent les chances de suroxydation.

Méthode à l'isatine. — Le principe de cette méthode consiste à hydrolyser l'indican de la feuille et à ppter l'indoxyle mis en liberté, par l'isatine sous forme d'indirubine. Cette méthode a été préconisée par Beijerinck. Orchardson, W. et B. recommandent d'opérer ainsi : l'extrait est bouilli avec 0^{gr},1 d'isatine dans un courant de CO² pendant 10 minutes; on ajoute 20 cc. d'ac. sulfurique étendu et on continue l'ébull. pendant 1 heure. Le ppté est filtré, lavé avec NaOH à 1 0/0, à l'eau, à l'ac. acétique étendu,

séché et pesé ; on fait le calcul en lui assignant une richesse de 95 0/0 en indirubine. Les critiques sont les mêmes que pour la méth. au persulfate ; la quantité d'isatine est ou trop faible ou trop forte et la richesse de l'indirubine est variable.

Les auteurs concluent en démontrant que la méth. de Orchardson, Wood et Bloxham ne peut pas servir pratiquement à la détermination de l'indigotine dans les feuilles. A. WAHL.

Analyses de l'indigo (III) et de la feuille séchée d'indigofera arrecta et d'indigofera sumatrana ; GAUNT, THOMAS et BLOXHAM (*Chem. Ind. Journ.*, t. 26, p. 1174-1182 ; 30.11.1907). — Les nombreuses critiques adressées à la méthode dite au tétrasulfonate, obligent les auteurs à préciser les conditions expérimentales.

L'indigotine pure employée comme indigotine type est obtenue par la sublimation dans le vide de l'indigo pur B.A.S.F. Les prem. expér. avaient été faites avec un échantillon datant de 1902, l'indigo pur actuellement dans le commerce est moins dense et se sublime plus difficilement ; il est bon de l'arroser avec de l'ac. acétique étendu, de sécher la pâte à 150° et de la sublimer ensuite dans le meilleur vide possible. Cela est nécessaire car Perkin a montré que l'indigotine chauffée en présence d'air se transf. en un produit jaune. On obtient ainsi 60 0/0 d'indigotine sublimée, qu'on purifie plus complètement par ébull. avec l'acide acétique glacial jusqu'à ce que par lavage à l'alcool celui-ci ne se colore plus en rouge. L'indigotine ainsi préparée titre 98,5 0/0 par la méthode au chlorure de titane et par celle au permanganate.

Pour transf. l'indigotine en tétrasulfonate, il n'est pas nécessaire de la chauffer avec l'ac. sulfurique fumant à 20 0/0 SO_3 pendant 30 minutes ; on a trouvé que la format. de tétrasulfonate est complète après chauffage à l'éluve à vapeur (96-98° C) pendant 20 minutes. Dans le cas d'indigos bruts, il faut avoir un acide à 25 0/0 SO_3 , et chauffer pendant 35 minutes. Dans les critiques de la méthode, on a prétendu que la pptn par l'acétate de potassium du tétrasulfonate de potassium entraîne des pertes, car la liq. filtrée est bleue. Ce fait provient de la tétrasulfonation incomplète, une partie restant à l'état de disulfonate soluble. Il est de la plus haute importance de pouvoir effectuer la sulfonation avec des acides de richesse en anhydride connue. Les auteurs décrivent un *procédé d'analyse de l'acide fumant*, qui consiste à peser un poids connu d'acide dans une ampoule fermée, à briser celle-ci dans

l'eau et à titrer par la soude $\frac{1}{2}$ normale en présence de tournesol.

Pour préparer à l'aide d'un acide fumant riche, un acide de richesse moindre par l'addition d'acide ordinaire, l'on a établi des formules (Voir le mémoire original).

Une autre critique que l'on a faite est l'influence de l'acide sulfureux contenu dans l'anhydride sulfurique ou l'acide fumant. Mais on a montré que tout l'acide sulfureux dissous se dégage lorsqu'on élève la temp. au voisinage de 100°. Une expérience directe a montré qu'il en est bien ainsi; s'il n'en était pas ainsi, on conçoit que cette cause d'erreur serait bien plus considérable dans les procédés de dosage d'indigo dans lesquels on ne ppte pas les acides indigotine-sulfoniques.

Purification de l'indigo d'après la B. A. S. F. — Pour établir si ce procédé tel qu'il est décrit dans la brochure de cette maison, peut fournir une indigotine pure, les auteurs ont suivi ces indications. Celles-ci comportent une longue ébull. avec l'acide sulfurique étendu, lavages à l'eau, réduction par l'hydrosulfite et réoxydation à l'air; finalement l'indigotine est recristallisée dans l'acide acétique bouillant. L'analyse par la méthode au tétrasulfonate montre en effet que le produit titre 100 0/0; c'est donc de l'indigotine pure. Les indigos synthétiques purs du commerce, ne renferment pas plus de 94,2 0/0, d'indigotine.

Les auteurs insistent sur l'intérêt qu'il y a à posséder une méthode exacte de dosage de l'indigo. La méth. au tétrasulfonate a été critiquée par Bergtheil et Briggs, qui en ont donné une autre. Un échantillon analysé par ces chimistes a donné 98,1 0/0; le même, mis en flacons scellés a été expédié à des analystes de Calcutta, Bradford, Manchester, Berlin qui ont trouvé respectivement, 90.6, 96.0, 70.7, 91.59.

Analyse des feuilles. — Si l'analyse de l'indigo commercial présente une grande importance, le dosage de l'indican dans les feuilles joue un grand rôle dans le contrôle des méthodes d'extraction de l'indigo des plantes. Les auteurs envisagent ces diff. procédés employés et arrivent aux conclusions suivantes :

1° La méthode à l'isatine pour le dosage de l'indican est actuellement la seule exacte, car le produit qui se forme dans la réaction est de l'indirubine à peu près pure.

2° Il est possible de déterminer la teneur en indigotine et par suite en indican, par un agent d'oxydation, mais comme la méth. précédente est de beaucoup plus simple, les procédés d'oxydation n'ont qu'un intérêt secondaire. Les auteurs possédant actuellement

150 gr. d'indican cristallisé, étudient les différents procédés permettant de le convertir en indigotine.

A. WAHL.

Analyse de charbons lignitiques et sous-bitumineux ; A. J. COX (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 775-783 ; 5.1907). — Discussion de la méthode officielle américaine employée pour déterminer les matières volatiles dans les charbons, dits sous-bitumineux. L'auteur appelle particulièrement l'attention sur les pertes purement mécaniques, et précise les conditions de chauffage dans lesquelles on doit se placer pour avoir des résultats exacts ; il faut un chauffage lent et graduel. Il étudie l'influence que peut avoir la présence d'une petite quantité d'eau. Tous les résultats numériques sont consignés au mémoire original.

O. BOUDOUARD.

Hydrogène combustible du charbon ; S. W. PAAR (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 582-589 ; 4.1907). — L'auteur utilise une courbe empirique construite en portant comme abscisses le rapport du carbone volatil au carbone fixe et comme ordonnées le rapport de l'hydrogène au carbone volatil. Il obtient ainsi des nombres suffisamment concordants pour l'hydrogène combustible, plus satisfaisants que ceux donnés par la formule de Dulong.

O. BOUDOUARD.

Dosage de la naphthaline dans le gaz d'éclairage et dans les oxydes de fer résiduels ; DICKENSON GAIR (*Chem. Ind. Journ.*, t. 26, p. 1264-1265 ; 31.12.1907). — L'auteur a déjà indiqué précédemment une méthode permettant de doser la naphthaline et qui consistait à ppter le picrate de l'hydrocarbure et à le peser. Il modifie ce procédé en substituant un titrage à la pesée. En principe on fait passer un vol. connu dans une sol. acétique d'acide picrique ; le picrate ppté est lavé avec une sol. étendue d'acide picrique pour éliminer l'acide acétique, puis à l'eau. On fait bouillir avec de la soude titrée jusqu'à décomposition du picrate de naphthaline, il se forme du picrate de soude et de la naphthaline. Les résultats sont concordants et très exacts.

A. WAHL.

Dosage de l'acide picrique ; M. BUSCH et G. BLUME (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 354-355 ; 2.1908). — L'acide picrique peut se doser par précipitation à l'état de picrate de nitron, $C^{30}H^{16}N^4$, $C^6H^3O^7N^3$; l'acide picrique est encore précipité à une dilution de 1/250000. — Le dosage se fait de la façon suivante :

On dissout 0^{gr},2 environ de substance dans 150 cc. d'eau, on ajoute 1-2 cc. d'acide sulfurique dilué, on porte à l'ébullition et on ajoute 10 cc. d'acétate de nitron, (solution de nitron à 10 0/0 dans l'acide acétique à 5 0/0) ; on laisse refroidir, on filtre le picrate de nitron et on le sèche à 110°.

P. CARRÉ.

Analyse de la gomme-laque ; P. C. Mc ILHINEY, A. C. LANGMUIR, M. TOCH, M. WALLERSTEIN et A. H. GILL (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1221-1227 ; 8.1907). — La méthode préconisée pour déterminer la quantité de résine se trouvant dans une gomme laque est celle décrite par Langmuir dans le *J. Soc. Chem. Ind.*, t. 24, p. 12.

O. BOUDOUARD.

Analyse des matières tannantes ; acidité des liqueurs de tannerie (I) ; G. BENNETT et C. D. WILKINSON (*Chem. Ind. Journ.*, t. 26, p. 1186-1188 ; 30.11.1907). — Le facteur le plus important pour la bonne réussite des opérations de tannage consiste en une acidité convenable des liqueurs de tannerie ; cette acidité sert d'une part à neutraliser la chaux des peaux et d'autre part, en facilitant le gonflement de celles-ci, elle rend la pénétration du tannin plus rapide et plus complète. Il est donc nécessaire de pouvoir doser à chaque instant l'acidité des bains. Cette opération est compliquée car dans les titrages alcalimétriques le tannin lui-même intervient et de plus, en présence d'alcali, il s'oxyde très rapidement en se colorant. Procter (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 557) a indiqué un procédé de titrage par une liqueur de chaux qui neutralise les acides présents et forme avec le tannin un sel qui devient insoluble aussitôt que tous les acides minéraux ont été neutralisés ; on peut donc se servir de l'apparition du trouble causé par la formation de ce sel comme d'un indicateur de la fin du dosage.

Les auteurs examinent cette méthode de dosage et la comparent à la méthode à la quinine et à la magnésie.

A. WAHL.

Recherches sur l'analyse calorimétrique du cacao ; H. LANGBEIN (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 241-249 ; 2.1908). — La détermination de la chaleur de combustion d'un cacao permet d'apprécier avec une grande exactitude la teneur en matière grasse de ce cacao, lorsqu'on connaît les chaleurs de combustion de la matière grasse et du cacao purs, pour la marque étudiée. On procède ainsi :

Pour le cacao Van Houten : chaleur de combustion de la matière

grasse, 9460 cal., du cacao pur, 4967 cal. (différence, 4493 cal.) ; chaleur de combustion des matières organiques du cacao, 6486 cal. (différence 2974). Il résulte de ces nombres que 100 parties des

matières organiques du cacao renferment : $\frac{2974 \times 100}{4493} = 66,190/0$

de cacao pur et 33,81 0/0 de matière grasse. Le dosage de l'eau et des cendres donne 13,41 0/0 ou 86,59 0/0 de matière organique. Le

cacao Van Houten renferme donc $\frac{86,59 \times 33,81}{100} = 29,28 \text{ 0/0}$ de

matière grasse ; le dosage direct a donné 29,25 0/0. — Les déterminations effectuées sur d'autres marques ont aussi donné d'excellents résultats. Pour le cacao « Monarch », chaleur de comb. de la matière grasse : 9469 cal. ; du cacao pur, 4894 cal. ; pour le cacao « Vero », chaleur de comb. de la matière grasse 9456 cal., du cacao pur, 4898 cal. La chaleur de combustion d'un cacao pur est d'autant plus élevée qu'il renferme moins d'azote.

On pourrait aussi déterminer la teneur du cacao pur en hydrates de carbone et matières albuminoïdes, en remarquant que la chaleur de combustion de l'albumine est 5968 cal. ; ce qui, avec les résultats précédents, donne pour les chaleurs de combustion des hydrates de carbone des marques : Monarch, 4214 cal. 7 ; Vero, 4207 cal. 4 ; Van Houten, 4363 cal. 2.

La comparaison de la teneur en matière grasse, albumine et hydrate de carbone, et de la proportion de ces substances assimilées par l'organisme permet de se rendre compte de la valeur nutritive des cacaos. On trouve ainsi que le cacao Monarch, qui renferme le moins de matière grasse, doit être préféré comme aliment aux cacaos Vero et Van Houten. A rendement nutritif égal il est en outre de 13 0/0 moins cher que le cacao Vero et de 47 0/0 moins cher que le Van Houten (on trouvera dans le mémoire original les tableaux numériques de ces déterminations).

P. CARRÉ.

L' « équivalent d'oxygène » de l'huile de noix de coco ; T. R. HODGSON (*Chem. News*, t. 96, p. 288 ; 12.1907). — Cet équivalent a été déterminé par la quantité de permanganate de potassium nécessaire pour oxyder les acides obtenus après saponification et acidification de l'huile. Cet équivalent, qui représente le nombre de grammes d'oxygène nécessaire pour oxyder 100 gr. d'huile ou de graisse, varie dans le cas de l'huile de noix de coco de 72 à 107,2.

A. HÉBERT.

Méthode pour la recherche de l'huile de coco dans le beurre ; T. R. HODGSON (*Chem. News*, t. 96, p. 297 ; 12.1907). — Méthode basée sur la détermination de l'« équivalent d'oxygène ».

A. HÉBERT.

Huile de grain ; son emploi possible dans la sophistication du lard et sa recherche ; Wm. Mc PHERSON et W. A. RUTH (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 921-926 ; 6.1907). — Jusqu'à la teneur de 10 0/0 en huile de grain, on ne trouve aucune différence alimentaire entre le lard pur et le lard fraudé.

La présence de l'huile de grain ne peut pas être décelée par la détermination de l'indice d'iode, ni par l'emploi du butyroréfractomètre, ni par les réactions colorées. Au contraire, la détermination du point de fusion des dérivés acétylés permet de conclure ou non à l'existence d'huile de grain dans un lard commercial. Il pourrait y avoir cependant confusion avec l'huile de coton ; mais jusqu'ici l'auteur n'a jamais trouvé de lard ainsi sophistiqué.

O. BOUDOUARD.

Application du tintomètre de Lovibond à l'analyse des spiritueux ; E. WESTERGAARD (*Chem. Soc.*, t. 26, p. 1226-1228 ; 12.1907). — L'auteur a eu principalement en vue la détermination de l'aldéhyde et du furfurol dans les alcools au moyen du tintomètre de Lovibond (*Oil and Colourman's Journal*, 30 juin et 14 juillet 1906). Il a cherché la relation existant entre le degré de coloration et la quantité d'acétaldéhyde existant en solution en se servant du réactif de Gayon et Schiff (*Compt. Rend.*, 1887, p. 1182) (fuchsine, bisulfite de sodium et acide sulfurique), et la quantité de furfurol pour lequel on a pris comme réactif le mélange d'huile d'aniline et d'acide acétique. Les essais ont donné des résultats satisfaisants.

A. HÉBERT.

Détermination rapide de la teneur en eau des matières alimentaires et autres substances ; W. THORNER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 148-151 ; 1.1908). — Pour déterminer la teneur en eau de différentes substances, l'auteur distille 50 cmc. d'éther de pétrole dont le point d'ébullition est de 150 à 180°, en présence de 10 à 25 grammes de la substance examinée. Il suffit de distiller 15 à 18 cmc. de liquide pour entraîner la totalité de l'eau ; on recueille le tout dans une éprouvette graduée, on laisse reposer et on mesure le volume de la couche aqueuse qui se rassemble à la partie inférieure ; on doit, en outre, faire une

correction de + 0.1 cmc. Cette méthode a donné des résultats sensiblement identiques à ceux de l'analyse en poids, pour le beurre, la margarine, différentes sortes de saucisses, le lait, la crème, la levure, le savon et différents sels minéraux hydratés. Avec la farine, les engrais, le cacao, la cannelle, le poivre, on trouve des résultats trop élevés par suite de la décomposition d'une partie de ces substances.

P. CARRÉ.

CHIMIE BIOLOGIQUE

Les acides monaminés de l'avénine; E. ABDERHALDEN et Y. HÄMELÄINEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 515-520; 3.8.1907). — L'avénine extraite de l'avoine par le procédé qui a servi à préparer la légumine des haricots blancs (*ibid.*, t. 47, p. 354) a donné 0/0 de protéique sec à 100° et sans cendres : glycolle 1.0; alanine 2.8; valine 1.0; leucine 8.2; proline 2.3; ac. aspartique 4.0; ac. glutamique 16.3; phénylalanine 2.0; tyrosine 2.8.

E. LAMBLING.

Rectification; Wl. GULEWITSCH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 527-528; 3.8.1907). — Suite de la polémique avec Kutscher (*ibid.*, t. 51, p. 54) au sujet de la carnosine.

E. LAMBLING.

Pertes d'ammoniaque dans les bouillons de culture; J. G. LIPMAN et P. E. BROWN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1358-1362; 9.1907). — Les expériences faites sur le liquide d'Omeliansky montrent que les pertes d'ammoniaque sont à la fois fonction de la stérilisation et fonction du temps. La présence de carbonate de calcium à la place du sel de magnésium diminue la perte en ammoniaque et favorise la nitrification. Mais il y a toujours une certaine perte qui serait due à un dégagement d'azote provenant de l'action de l'ammoniaque sur l'acide azoteux.

O. BOUDOUARD.

Sur le premier empoisonnement par l'oxyde de carbone; A. NEUBURGER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 201-202; 1.1908). — L'auteur rappelle que la toxicité de l'oxyde de carbone fut signalée pour la première fois en 1176 par Hofmann (voy. Kopp, *Geschichte der Chemie*, p. 293, 1845).

P. CARRÉ.

Sur la manière dont se comporte l'acide hippurique vis-à-vis de l'érepsine; O. COHNHEIM (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 526; 3.8.1907). — Bien que l'ac. hippurique ait une structure très analogue à celle d'un dipeptide comme le glycolyl-glycocolle, on sait qu'il n'est pas dédoublé par la trypsine. L'auteur démontre qu'il résiste aussi à l'érepsine.

E. LAMBLING.

Effet des matières colorantes sur quelques enzymes digestives; H. W. HOUGHTON (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1351-1357; 9.1907). — L'auteur a étudié l'action du safran, du curcuma, de la cochenille, etc., sur l'activité de la digestion peptique de la caséine, de la fibrine et de l'albumine d'œufs: suivant les concentrations, il n'y a pas d'effet ou diminution de l'activité enzymique.

Avec les graisses, la présence des matières colorantes favorise l'hydrolyse: ceci peut s'expliquer par la présence d'acide libre dans la matière colorante, ou plutôt par l'existence de quelque substance active lipolytique.

O. BOUDOUARD.

Nouvelle contribution à la question de l'utilisation par l'organisme de matières protéiques profondément dédoublées; E. ABDERHALDEN et P. RONA (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 507-514; 3.8.1907). — Ce travail fait suite à celui des mêmes auteurs sur l'alimentation d'un chien à l'aide de caséine profondément dédoublée (*ibid.*, t. 42, p. 528). Comme l'animal, tout en faisant des gains d'azote, avait visiblement souffert, peut-être à cause de l'absence de certains groupements non représentés dans la caséine, les auteurs ont cette fois remplacé ce protéique par de la viande, dédoublée par autolyse à 37° pendant 15 jours, puis par du suc pancréatique, aidé de suc intestinal, la durée totale de la digestion étant de 3 mois. Par des essais précis, on s'est assuré que le liquide obtenu, totalement abiurétique et non pptable par le sulfate d'ammoniaque, contenait autant d'acides monaminés que le liq. d'hydrolyse du produit par HCl ou par SO_4H^2 . Le produit employé comme aliment azoté dans l'expérience était donc complètement dédoublé. Or, le chien qui le reçut pendant trois semaines (additionné de quantités convenables de graisse, d'amidon et de sucre) fit des bénéfices d'azote, augmenta son poids de 9600 à 9910 gr. et présenta tous les signes d'une excellente santé. Les auteurs considèrent que cette expérience apporte la preuve définitive que l'albumine dédoublée jusqu'à ses fragments les plus simples peut entretenir la vie. Ils admettent en outre que ces fragments ont servi à la reconstruction d'albumines employées à

faire des tissus nouveaux, et, rappelant de précédentes expériences, ils résument les raisons qui doivent faire admettre que cette reconstruction a lieu déjà au niveau de l'intestin avec production de protéiques du plasma.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de l'autolyse; L. PRETI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 485-495; 3.8.1907). — Une réaction alcaline correspondant à 0.2-0.4 0/0 de NaOH arrêtant complètement les phénomènes d'autolyse des tissus, on s'est demandé si, normalement, l'alcalinité du sang ne suffit pas pour produire ce même effet, conséquemment si l'autolyse n'est pas un phénomène uniquement cadavérique. En opérant sur des foies de chien lavés, l'auteur a constaté qu'avec 0,0635 à 0,127 0/0 de CO_3Na^2 l'autolyse se fait à peu près aussi bien que sans alcali, et qu'avec 0.25 0/0 elle est ralentie, mais très loin encore d'être arrêtée. Pareillement l'autolyse du foie se fait dans du sang aussi bien que dans CO_3Na^2 à 0,26 0/0. Celle du foie non lavé est à la vérité moins rapide qu'avec l'organe lavé, mais pas de beaucoup. L'action de la réaction alcaline sur l'autolyse ne fournit donc aucun argument contre la possibilité de réactions autolytiques pendant la vie.

E. LAMBLING.

Nature de la graisse des fèces; J. H. LONG et W. A. JOHNSON (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1214-1220; 8.1907). — D'après les expér. des auteurs, il y a dans ce produit un corps analogue à la lécithine. Ce composé, en grande partie, ne doit pas provenir des aliments eux-mêmes, mais de la bile comme produit de décomposition des cellules du foie; il échapperait ainsi au ferment pancréatique. Cette hypothèse s'accorde avec le travail de Hammarsten qui a montré l'existence de la lécithine en assez grande proportion dans la bile de certains animaux.

O. BOUDOUARD.

Composition chimique des légumes cuits (II); K. I. WILLIAMS (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 574-582; 4.1907).

Toxicité des matières colorantes dérivées de l'aniline; G. M. MEYER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 892-909; 6.1907). — Les matières examinées ont été les suivantes : curcumine S, tartrazine, naphtol rouge S, carmoisine B, naphtol jaune S, orangé or et ponceau 2R. Les expériences ont eu lieu sur des chiens; on a fait varier les quantités données et le temps.

Aucune matière colorante n'a donné un degré marqué de toxi-

cité; il n'y a eu qu'un seul résultat positif, dû probablement à des circonstances indépendantes de l'action du colorant. Les substances sont éliminées en partie intactes dans les fèces, en légère quantité dans les urines; on en a trouvé dans la bile, mais aucune trace dans le lait. Des expériences sur la digestion peptique ont montré que, comme beaucoup d'autres substances, les matières colorantes essayées arrêtent la peptolyse *in vitro*.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE VÉGÉTALE

Graisse de « Niam »; J. LEWKOWITSCH (*Chem. Ind.*, t. 26, p. 1265-1266; 12.1907). — La graisse de « Niam » est obtenue avec les graines du *Lophira alata* (Banks), arbre indigène de la Sénégambie, de Sierra-Leone et du Soudan égyptien. La graisse extraite forme 41 0/0 des amandes, constitue une masse butyreuse fondant à 24° et est employée par les indigènes pour les usages culinaires et comme pommade pour la chevelure. Elle possède les caractères suivants :

	Huile extraite des amandes.	Huile préparée par les indigènes.
Densité à 40°.....	0,9105	0,9063
Indice d'acide.....	18,54	5,78
Indice de saponification.....	195,6	190,1
Matière non saponifiable.....	1,49 %	1,38 %
Indice d'iode.....	68,4	78,72
Poids moléculaire moyen des acides gras..	—	283,7
Point de solidification des acides gras.....	—	42°,5

A. HÉBERT.

Influence du sulfate de magnésium sur la croissance des jeunes plantes; G. S. BURLINGHAM (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1095-1112; 7.1907). — Le sulfate de magnésium, dans des solutions de concentration supérieure à N/8192, a une action toxique sur la plupart des plantes, le degré de toxicité variant avec le type de plante et les conditions; N/8192 est toxique pour les pois, légèrement stimulant pour *Abutilon*, très bon pour le blé. Le maximum d'effet utile a lieu pour les solutions N/32768 et N/131072.

L'accroissement ne se porte pas seulement sur la racine primaire, mais aussi sur les racines secondaires qui se développent plus vite et plus nombreuses. Les autres parties de la plante se ressentent aussi de l'effet du magnésium. Aux mêmes concentrations, le nitrate de calcium n'a qu'un très petit effet utile. De plus, entre les dilutions N/16384 et N/524288, le sulfite de magnésium augmente la vitalité des jeunes plantes. O. BOUDOUARD.

Études sur l'azote du blé et sa distribution dans les différentes parties de la plante; R. W. THATCHER et H. R. WATKINS (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1342-1351; 9.1907). — Résumé d'un travail paru dans le bulletin de la station agronomique de Washington. Les meilleurs grains, au point de vue du poids et de la teneur en azote, se trouvent dans la partie extérieure de l'épi et à mi-hauteur; des essais de culture sont faits pour voir si ces qualités sont susceptibles de se transmettre. O. BOUDOUARD.

Sur les hémicelluloses contenues dans les enveloppes des semences de Cucurbita pepo; N. CASTORO (*Zeit. phys. Ch.*, t. 52, p. 521-525; 3.8.1907). — Ces enveloppes contiennent un xylane et un galactane. Le travail se termine par des indications sur la structure microscopique des diverses couches de ces enveloppes et sur la répartition de l'hémicellulose entre couches.

E. LAMBLING.

Effet de l'ombre pendant la maturité sur les constituants probables du grain de froment; R. W. THATCHER et H. R. WATKINS (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 764-767; 5.1907). — L'humidité et les cendres ne varient pas sensiblement. La protéine est en quantité plus grande (2.01 0/0 en moyenne); la quantité d'amidon diminue, la différence variant de 4.42 à 7.15 0/0; l'huile, évaluée par extrait à l'éther, subit peu de variations. L'augmentation de protéine ne semble pas due simplement à ce que la plante ne peut pas fournir sa quantité normale d'amidon, mais aussi à quelque modification du processus physiologique causée par l'absence de lumière solaire directe.

O. BOUDOUARD.

Maturité des oranges; W. D. BIGELOW et H. C. GORE (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 767-775; 5.1907). — Pendant la croissance du fruit, la pulpe et l'écorce augmentent, la pulpe beaucoup plus rapidement que l'écorce. Quant aux changements dans la pulpe, l'acide et le tissu cellulaire (marc) sont formés dès le début, et

leur quantité reste presque constante durant l'accroissement du fruit. Les sucres augmentent graduellement, le sucrose et le sucre réduit existent en quantités sensiblement égales.

Ultérieurement, à tous les stades du développement du fruit, il y a légère perte d'acide et de sucre total, une augmentation importante de sucre réduit avec diminution correspondante du sucrose. La perte d'acide et de sucre indiquée ci-dessus peut être expliquée, comme dans le cas des pommes, par une consommation de ces substances due à la respiration du fruit. Le poids du marc reste pratiquement constant.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE INDUSTRIELLE

Purification de l'eau ; E. BARTOW et J. M. LINDGREN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1293-1305 ; 9.1907). — Étude des réactions entre les sels contenus dans l'eau et les désincrustants. Nombreux résultats numériques qui montrent que lors de la purification d'une eau, les réactions s'effectuent dans un ordre dépendant de la quantité de réactif employé. Dans les eaux sulfatées, ni la chaux, ni le carbonate de soude seuls ne donnent l'effet maximum ; le carbonate de soude donne de meilleurs résultats que la chaux.

O. BOUDOUARD.

Sur un dépôt remarquable dans les tubes d'une chaudière de locomotive ; T. U. WALTON (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 3-4 ; 1.1908). — L'examen d'un dépôt formé par les gaz du foyer dans les tubes d'une chaudière de locomotive ayant subi un usage prolongé a montré qu'il était formé d'une substance dure, lourde, ressemblant à du charbon de cornue, de densité 1.553 et présentant la composition suivante :

Hydrocarbures volatils.	2,98 0/0
Carbone fixe.	88,89
Cendres.	8,13

A. HÉBERT.

L'eau d'alimentation des chaudières et sa purification ; AUFHAUSER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 301-302 ; 2.1908). — L'auteur attire l'attention sur les causes de l'altération des

chaudières qui tient non seulement au dépôt de matières insolubles, mais aussi aux sels restés en dissolution, car l'hydrolyse de ces derniers peut donner des acides qui attaquent la chaudière, ainsi que cela se produit plus particulièrement pour les chlorures. Il serait donc nécessaire, lors de la purification d'une eau destinée à l'alimentation des chaudières, de tenir compte aussi des propriétés des sels solubles.

P. CARRÉ.

Condensation et purification de l'acide chlorhydrique ; R. CELLARIUS (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 104-108 ; 1.1908). — La tourie de Cellarius (*D. R. P.*, 106023), pour la condensation de HCl, se compose de deux demi-cylindres concentriques réunis suivant leur section et reposant sur cette section. Elle présente de nombreux avantages sur les touries ordinaires ; plus grande surface d'absorption des gaz, et nettoyage de l'appareil sans interruption de la marche. On en trouvera la description dans le mémoire original, ainsi que celle d'un appareil à purifier l'acide chlorhydrique (*D. R. P.*, 183097) ; les gaz à leur sortie des fours à sulfate de soude sont lavés dans cet appareil avec de l'acide chlorhydrique concentré et pulvérisé, additionné de chlorure stanneux dans le cas où il se trouve beaucoup d'As ; ils traversent ensuite une colonne de coke où ils déposent les dernières particules entraînées mécaniquement, puis ils sont condensés dans les touries de Cellarius garnies d'eau distillée. On obtient ainsi de l'acide chlorhydrique pur.

P. CARRÉ.

Le dédoublement des fonctions du Glover ; H. SCHMIDL (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 249-252 ; 2.1908). — Le Glover sert non seulement à dénitrifier l'acide de Gay-Lussac, mais aussi à concentrer l'acide sulfurique. Lorsqu'on travaille avec le procédé intensif de Nidenführ (*D. R. P.*, 140.825), il est avantageux de dédoubler le Glover ; dans le premier se produit la concentration et dans le second la dénitrification totale de l'acide presque entièrement dénitré. Entre ces deux Glovers, on place le ventilateur. D'après Neumann, ce dédoublement du Glover n'est pas avantageux, car il nécessite une dilution à 53° B. de l'acide du second Glover, pour que la dénitrification soit complète. L'auteur, au contraire a obtenu de bons résultats ; il a constaté qu'il suffit d'une dilution de 57-58° B. ; quant à la concentration dans le 1^{er} Glover, elle atteint 60° B. La production d'acide à 60° B. dans le 1^{er} Glover est assez importante, elle atteint 21 0/0 de la production d'acide à 50° B. des chambres. Le 1^{er} Glover produit en outre une quan-

tité d'acide sulfurique qui atteint 14 0/0 de la production des chambres. La température à laquelle les gaz doivent arriver dans le 2^e Glover est légèrement différente de celle indiquée par Neumann ; les gaz des fours qui entrent dans le 1^{er} Glover à une température de 500° environ en sortent à la température de 100-115° et entrent dans le second à la température de 85-100° (Neumann indique 70-80°). La quantité d'acide produite dans les chambres peut atteindre 8 à 9 kilogr. d'acide à 50° B. par mc.

P. CARRÉ.

Un montage sur les hauts plateaux du Mexique central ; M. NEUMANN (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 337-340 ; 2.1908). — L'auteur décrit l'installation d'une usine d'acide sulfurique par le procédé de contact, qu'il a été chargé de diriger au Mexique central.

P. CARRÉ.

Fabrication de l'acide borique ; J. WINKLER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1366-1371 ; 9. 1907). — Discussion des procédés actuels d'extraction de l'acide borique et description des méthodes d'analyse qualitative et quantitative employées dans l'industrie du borax.

O. BOUDOUARD.

Recuit des alliages d'argent ; W. H. WALKER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1198-1201 ; 8.1907). — L'opération du recuit est nécessaire dans le traitement mécanique des alliages d'argent ; pour obtenir de bons résultats, il faut à la fois empêcher la pénétration d'oxygène et des gaz réducteurs. L'hydrogène, le méthane, l'acétylène, etc., sont très actifs et donnent des soufflures ; l'azote et le gaz carbonique sont inertes ; l'action de l'oxyde de carbone est intermédiaire. Au point de vue pratique, l'atmosphère à réaliser contiendra assez de gaz réducteurs (H, CH_4, CO) pour empêcher la pénétration de la petite quantité d'oxygène impossible à éviter dans de grands fours, et assez de gaz inertes (N, CO_2) pour éviter la pénétration des gaz réducteurs. Cette atmosphère peut être obtenue dans un gazogène réglé pour $2/3$ de $N + CO_2$ et $1/3$ de CO , avec petite quantité d'hydrogène.

Les procédés de recuit basés sur les observations ci-dessus sont employés dans toutes les grandes usines américaines.

O. BOUDOUARD.

Étude sur les causes du mauvais nickelage ; D. F. CALHANE et A. L. GAMMAGE (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1268-1274 ; 9.1907). — On sait que les objets nickelés se rouillent très facilement à

l'air humide, et que cette action est due à la présence de petites quantités de fer provenant de l'électrolyse. L'existence de ce fer dans le nickel est due, soit à une occlusion mécanique, soit à un dépôt électrolytique proprement dit.

Si l'électrolyte est agité ou si l'on emploie des électrodes rotatives, la quantité de fer augmente très considérablement. Si les anodes sont enveloppées dans un tissu convenable, la quantité de fer diminue de moitié. Il semble cependant qu'on ne peut éviter la présence de 0,04 à 0,05 0/0 de fer, ce qui peut indiquer un dépôt électrolytique primaire. L'emploi d'enveloppes n'augmente pas sensiblement le voltage, et les bains restent plus propres.

Le rendement en nickel diminue considérablement si on substitue une cathode rotative à une cathode fixe. O. BOUDOUARD.

Fumées de fonderies (I) : détermination de l'arsenic et des autres constituants solides; étude des effets des hautes cheminées et des grands carneaux de condensation; W. D. HARKINS et R. E. SWAIN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 970-998; 7.1907). — Résultats numériques relatifs à la vitesse de la fumée et aux matières solides entraînées par les fumées (analyses quantitatives). Description d'un appareil de condensation des poussières, dont on trouvera le dessin au mémoire original.

O. BOUDOUARD.

Recherches sur les dégâts dus aux fumées de fonderies; W. C. EBAUGH (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 951-970; 7.1907). — Nombreux documents analytiques relatifs à la région du Lac Salé et études relatives à l'action des fumées sur la végétation de cette vallée.

O. BOUDOUARD.

Action des fumées de fonderies sur la végétation et la vie des animaux; J. K. HAYWOOD (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 998-1009; 7.1907).

Terre à foulon; son application au blanchiment des huiles; C. L. PARSONS (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 598-605; 4.1907). — Les États-Unis important une grande quantité de terre à foulon d'origine anglaise, l'auteur étudie les propriétés de cette matière pour préciser les qualités que la terre à foulon d'origine américaine devra posséder, si elle veut concurrencer avantageusement sa rivale.

Les propriétés de la terre à foulon varient beaucoup avec sa

provenance. Couleur très variable, du blanc au noir; densité = 1,75 à 2,5; tombe en poudre dans l'eau et généralement non plastique; dureté très variable; acidité variable également. La terre à foulon a un pouvoir absorbant très grand pour beaucoup de substances, spécialement pour certaines couleurs dissoutes dans l'eau ou l'huile : d'où son application dans la fabrication des lainages, comme succédané de la poudre de talc, dans le blanchiment des huiles et graisses d'origine animale ou végétale.

D'après l'auteur, si l'on veut que la terre à foulon américaine supplante la terre anglaise, elle devra présenter les qualités suivantes, par ordre d'importance : 1° blanchir aussi bien; 2° éviter le retour de la coloration; 3° bien filtrer; 4° ne pas absorber plus d'huile; 5° ne pas prendre feu à la sortie des presses; 6° ne pas donner de goût ou d'odeur permanente. M. Parsons ne doute pas que, d'ici quelques années, l'importation anglaise sera en grande diminution.

O. BOUDOUARD.

Les moyens de transport des liquides de l'industrie chimique par voie ferrée; PFEFFER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 98-104; 1.1908). — L'auteur décrit les principaux récipients employés en Allemagne pour le transport de grandes quantités d'acides (HCl , SO_4H^2), de pétroles, etc. Il montre que l'on doit préférer les récipients cylindriques aux récipients quadrangulaires. Ils sont généralement construits en fer, avec un revêtement intérieur approprié au liquide à transporter. Dans le cas de l'acide chlorhydrique, on doit préférer un revêtement de gomme durcie (de 4 mm. d'épaisseur) au revêtement de plomb.

P. CARRÉ.

Sur l'huile provenant du toit du gisement de Cockshead (Nord-Straffordshire); A. HALL (*Chem. Ind. Journ.*, t. 26, p. 1223-1224; 16.12.1907). — L'huile obtenue est brune, renferme des particules solides en suspens. et se solidifie à 15°. Une analyse approximative a donné les chiffres suivants :

Matières volatiles 98,25 0/0, carbone fixe 1.71, cendres 0.03 0/0; le soufre s'y trouve en proportion de 0.62 0/0. Soumise à la distillation, l'huile bout jusqu'à 300° à la press. ordinaire. Comme quelques huiles naturelles sont douées du pouvoir rotatoire et qu'on en a déduit des considérations sur leur origine, l'auteur a examiné ce produit au point de vue optique; il est inactif. Sa composition correspond à un mélange de paraffines et d'oléfines.

A. WAHL.

Paraffine provenant du puits de Ladysmith (houillères de Whitehaven); P. BEDSON (*Chem. Ind. Journ.*, t. 26, p. 1224-1225; 16.12.1907). — Cette paraffine constitue une exsudation observée dans un puits de mine et qui a fourni une quantité considérable (250 gallons soit env. 1100 litres) d'huile, se solidifiant facilement. La distillation sous pression réduite de 70 mm., donne des fractions bouillant depuis 90° jusqu'à 300°. C'est un mélange de carbures saturés et d'oléfines.

A. WAHL.

L'acide formique comme préservatif; B. H. SMITH (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1236-1241; 8. 1907). — Discussion des méthodes permettant de déceler la présence de l'acide formique dans les produits alimentaires, et technique des méthodes employées par l'auteur. L'acide formique n'agit réellement comme antiseptique que s'il est en grande quantité (1 à 2 0/0).

O. BOUDOUARD.

Préparation du vinaigre avec les poires Kieffer; H. C. GORE (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 759-764; 5.1907). — Le jus des poires Kieffer très mûres contient probablement suffisamment de sucre pour donner le vinaigre type, pourvu que les méthodes de fermentation employées fournissent le maximum d'acide acétique possible. Pour cela, à partir du sucre, il faut produire le maximum d'alcool par une fermentation avec des levures sélectionnées, puis transformer cet alcool en vinaigre par les procédés ordinaires.

Le vinaigre obtenu est d'excellente qualité; sa composition est analogue à celle du vinaigre de cidre, sauf pour les cendres et les pentosanes.

O. BOUDOUARD.

La nature des zones non-absorbantes produites par les taches d'encre sur le papier buvard; C. BEADLE et H. P. STEVENS (*Chem. News*, t. 96, p. 285-288; 12.1907). — Ces recherches ont montré que la zone non-absorbante produite par contact de l'encre avec certaines espèces de papier buvard est due à la décomposition et au dépôt des sels de fer contenus dans l'encre par certains constituants basiques du papier, donnant naissance à la formation d'hydrate ferrique probablement sous forme colloïdale ou d'autres sels basiques qui bouchent les pores du papier en le rendant imperméable ou en résistant à la pénétration de l'encre.

A. HÉBERT.

Sur le blanchiment de la cellulose ; G. SCHWALBE (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 302-303 ; 2.1908). — D'après Cross et Bevan (*Chem. Ind.*, p. 450, 1890) le blanchiment de la cellulose par les hypochlorites est accompagné d'une chloruration de la fibre. L'auteur a trouvé que les hypochlorites n'agissent pas comme chlorurant de la cellulose ; si, en effet, on traite la cellulose en liqueur neutre ou en liqueur acide par des quantités d'hypochlorite variant du simple au double, on constate que la quantité de chlore organique ne varie sensiblement pas.

P. CARRÉ.

Détermination du degré de dessiccation des celluloses ; G. SCHWALBE (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 400-402 ; 2.1908). — La teneur en eau d'une cellulose, ou d'une matière première pour cellulose peut se déterminer très exactement par la distillation du pétrole dans lequel on fait baigner la substance analysée. La distillation est continuée jusqu'à ce que le liquide passe clair (ce qui demande 10-15 minutes), on le recueille dans une éprouvette graduée, on laisse reposer 3 à 4 heures et on mesure le volume de l'eau.

P. CARRÉ.

Diminution de longueur des fibres de coton et de lin pendant la préparation des produits pour les manufactures de papier ; Clayton BEADLE et Henry P. STEVENS (*Chem. News*, t. 96, p. 139-140 ; 9.1907). — Les auteurs ont déterminé cette quantité pendant le travail de la préparation de la pulpe pour les fabriques de papier.

A. HÉBERT.

Comparaison des méthodes employées pour déterminer les qualités de cuisson de la farine ; R. W. THATCHER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 910-921 ; 6.1907). — L'auteur a étudié un certain nombre de farines d'origines diverses par les essais chimiques (protéine, gluten et gliadine), les essais physiques (absorption de l'eau, action de la levure sur la pâte), les essais de cuisson. Des résultats trouvés, l'auteur estime qu'aucune méthode simple ne peut donner une idée précise sur la qualité de cuisson d'une farine ; un essai de cuisson proprement dit doit toujours être fait si l'on veut conclure d'une façon certaine. Les essais physiques sont à rejeter, sauf pour les farines pauvres en gluten.

O. BOUDOUARD.

Blanchiment de la farine ; S. AVERY (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 571-574 ; 4.1907). — La légère teinte jaunâtre que présente la

farine peut être enlevée par les procédés ordinaires d'oxydation ou de réduction, par les acides ou les alcalis. . . O. BOUDOUARD.

Sur le lavage des moutons ; O. QUIBELL (*Chem. Ind.*, t. 26, p. 1266-1268 ; 12.1907). — L'auteur a étudié les substances employées pour baigner les moutons afin de tuer leurs parasites. Les meilleurs parasitocides paraissent être les bains arsénicaux formés d'un arsénite alcalin, de sulfure d'arsenic, de soufre et d'acide arsénieux libre, et les bains à l'acide phénique (mélange de phénols), émulsionné par des hydrocarbures lourds ou par du savon. L'emploi de ces bains favorise ensuite la croissance de la laine.

A. HÉBERT.

Combustion spontanée de certaines espèces de laines ; A. MACLEAN WRIGHT (*Chem. Ind. Journ.*, t. 27, p. 3 ; 1908). — Dans les deux dernières années, on a constaté un grand nombre de cas de combustion spontanée de chargements de laine sur les navires. Le gouvernement de la Nouvelle Zélande a chargé une commission d'en étudier les causes ; parmi les espèces de laines spécialement inflammables on a trouvé que ce sont celles qui renferment une quantité considérable de matières grasses. Il semble que cette graisse ait été ajoutée à la laine et qu'elle ne constitue pas une matière grasse naturellement contenue dans la fibre.

A. WAHL.

Sur le danger d'inflammation de la laine artificielle ; W. H. SCHRAMM (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 252-255 ; 2.1908). — L'auteur recherche si les laines artificielles peuvent être emmagasinées sans danger d'incendie. L'échauffement d'une laine dépendant de sa teneur en matière grasse, il a tout d'abord recherché la quantité de matière grasse incorporée à la fibre végétale ; les divers produits analysés n'ont pas indiqué plus de 5 0/0 (la laine artificielle Biala renferme 5 0/0 d'élaïne). Il a ensuite déterminé l'élévation de température du coton et de la laine, mélangée de diverses proportions d'élaïne. La température du coton s'élève de 17°, pour 10 0/0 d'élaïne, de 37° pour 15 0/0, de 126° pour 300/0 ; la température de la laine, dégraissée et lavée, s'élève de 12° pour 10 0/0 d'élaïne. Il n'y a donc pas de danger d'inflammation pour une matière textile qui renferme 10 0/0 d'élaïne, ou d'une matière grasse d'indice d'iode voisin, et à plus forte raison pour les laines artificielles dont la teneur en matière grasse est moins élevée.

P. CARRÉ.

Les matières textiles en 1907; W. MASSOT (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 340-354; 2.1908). — Résumé des travaux parus sur les matières textiles en 1907. Nous reproduirons ceux qui n'ont pas été analysés au *Bulletin*.

Pour dissoudre les matières minérales de la soie, Gnehm et Dürsteler, (*Färber Ztg.*, t. 17, p. 247) emploient HF à 20/0 à 50-60°, on lave ensuite avec une lessive de soude à 2 0/0, à 60-70°; Ristenpart (*Ibid.*, t. 18, p. 273) laisse la soie en contact avec HF à 10 0/0 une heure à la temp. ordinaire et lave ensuite 5 min. avec la soude à 7° B. — Heermann étudie l'influence du mode de teinture sur le rétrécissement de la soie (*Ibid.*, t. 18, p. 114). — P. Sisley (*Rev. mat. color.*, t. 11, p. 97) étudie le dosage de la charge des soies colorées.

La nitrocellulose nécessaire à la fabrication de la soie artificielle est préparée par Voigt de la façon suivante (*V. Pt. Am. Pat.*, 860.776). On fait une bouillie de 1 p. de cellulose lavée et séchée et de 5 p. SO_4H^2 concentré à la temp. de 2-3°, en agitant. On ajoute 2 p. NO_3H concentré, on laisse en contact 2 à 3 heures, on jette dans un grand excès d'eau, on lave et on dessèche. On obtient ainsi une poudre très stable au choc et au frottement, qui peut être portée à 135° sans s'enflammer. — Théorie de la nitration (J. Müller, *Rev. gén. Ch. pure et appl.*, t. 10, p. 263; Grandmougin, *Z. f. Farbenchemie*, t. 6, p. 2). — Diamant et Lambert (*Brev. Fr.*, 371.985, 372.889) évaporent les filaments obtenus avec la solution de nitrocellulose dans une chambre chauffée à la vapeur et recueillent les solvants.

La solution ammoniacale de cuivre employée pour la dissolution de la cellulose est préparée par G. Boucquey (*Brev. Fr.*, 376065), avec l'acétate de cuivre additionné d'ammoniaque et de soude; W. P. Dreaper (*Brev. fr.*, 373088), emploie la solution de carbonate de Cu dans l'ammoniaque. Pour la régénération de l'ammoniaque et du cuivre (voyez Linkmeyer, *D. R. P.*, 185139, 175296, 183557, 187313, *V. St. Am. Pat.*, 857640); la dissolution du cuivre doit se faire de préférence sur les filaments tendus (Thiele et Linkmeyer, *D. R. P.*, 179772; *brev. fr.*, 379000, 350220). — La solution de cellulose dans l'oxyde de cuivre ammoniacal sert aussi pour la préparation de succédanés du celluloid (*Hanauer Kunstseidefabrik*, *D. R. P.*, 187696).

Le crin de cheval artificiel se fabrique avec des solutions plus épaisses de nitrocellulose dans l'alcool éthéré (*D. R. P.*, 125309), ou de cellulose dans l'oxyde de cuivre ammoniacal (*D. R. P.*, 129420, 186766 (1904), 188113; *brev. angl.*, 1745 (1905); *V. St.*

Am. Pat., 856857). — La *Mestrine* est un mélange de colle, d'huile, de camphre et de celluloid (Mestrallet-Petry, *brev. franç.*, 372018).

Pour coaguler les filaments obtenus avec la viscosse, N. Waite (*V. St. Am. Pat.*, 849823) se sert d'une solution saturée de NaCl ou SO^4Am^3 à 60°; M. Müller (*D. R. P.* 187947) emploie le bain suivant : eau 60 kilogr., SO^4NaH , 40 kilogr., SO^4H^2 à 66° B., 7 kilogr. — La société « la Viscose » (Paris) purifie la viscosse en la coulant dans une solution de NaCl à 40-50°; les impuretés restent dans la solution, le ppté est redissous dans la soude. — Waddell (*V. St. Am. Pat.*, 849822, 849870) a breveté un nouvel appareil pour filer la viscosse. — La viscosse peut aussi servir à la fabrication du crin artificiel (Henckel, *D. R. P.*, 189140), de masses plastiques succédanées de la corne, du bois, etc. (Soc. la Viscose, Paris).

On a cherché à solubiliser la cellulose par d'autres procédés. Lederer (*D. R. P.* 188542) dissout les éthers de la cellulose dans le tétrachlorure d'acétylène; Remberg (*brev. fr.*, 376262) remplace les acétates par les formiates; Knoll et Cie emploient les combinaisons de la cellulose avec les acides sulfoniques ou avec les acides organiques (*brev. fr.*, 373994). Les éthers de la cellulose se préparent aussi par l'action des chlorures ou des anhydrides d'acides sur la nitrocellulose (*D. R. P.*, 171947, *brev. fr.*, 368766, 371356). — Lederer (*D. R. P.*, 189703, 152111) fabrique des succédanés de la corne avec l'acétate de cellulose et l'hydrate ou l'alcoolate de chloral. — Pour la fabrication de fibres artificielles, Todtenhaupt (*D. R. P.*, 183317, 182574, 170051) se sert de la caséine; J. R. Hüschler (*D. R. P.*, 179833) utilise l'osséine. — Le bois artificiel de J. E. Løppen (*V. St. Am. Pat.*, 855792) est fabriqué avec le lin et l'élatérine; Schnell (*V. St. Am. Pat.*, 848133) emploie la cellulose et les silicates alcalins. — Reif et Gonnermann (*brev. fr.*, 370490) fabriquent des matières plastiques à base de matières textiles.

Pour distinguer les trois sortes principales de soies artificielles (soies à la nitrocellulose, à la cellulose dissoute dans l'oxyde de cuivre ammoniacal et soie viscosse), Schwalbe (*Färber Ztg*, t. 18, p. 273), remarque que la soie nitrée seule réduit la liqueur de Fehling; lorsqu'on fait agir la soie viscosse et la soie à la solution de cellulose sur la solution d'iode dans ZnCl^2 ou KI, et qu'on lave à l'eau, la soie viscosse reste colorée plus longtemps; Thiele (*Ibid.*, t. 18, p. 146; *Mon. für Text.*, t. 20, p. 134) en fait l'examen microscopique; il a trouvé que le contact de l'eau accroît le diamètre

des fils de 36-44 0/0 pour la soie à la nitrocellulose, de 45 0/0 pour la soie visqueuse, et de 40 0/0 pour la soie à la cellulose.

Le coton mercerisé peut se reconnaître à la propriété qu'il possède de ne plus fixer de colorant quand on le mercerise une seconde fois (H. David, *Rev. gén. mat. color.*, t. 11, p. 261). Il se reconnaît aussi à l'examen microscopique (R. Haller, *Zeit. f. Farb. Ind.*, t. 6, p. 125 ; Minajeff, *Ibid.*, t. 6, p. 233).

Le pouvoir absorbant des fibres mercerisées est supérieur au pouvoir absorbant des fibres non mercerisées (dans le rapport de 10 à 14). A. Pauly (*Osterr. ung. Pap. Ind.*, p. 321, 1907) a trouvé que la solidité d'une fibre est proportionnelle à son pouvoir biréfringent (voyez aussi, A. Herzog, *Zeit. f. Chem. u. Ind. d. coll.*, t. 1, p. 202).

P. CARRÉ.

Sur l'emploi de l'ultramicroscope dans l'industrie textile ; N. GAIDUKOV (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 393-400 ; 2.1908). — L'ultramicroscope de Siedentopf et Zsigmondy (Carl Zeiss, Iéna, *Prospekt-Mikro.*, 229), permet de distinguer les différentes qualités de fibres textiles (soies naturelle et artificielle, cotons, etc...). On trouvera dans le mémoire original les photographies des images observées. — L'examen spectral des fibres colorées au moyen du microphotomètre spectral d'Engelmann (*Z. f. Wiss. Mikrosk.*, t. 5, p. 289, 1888) permet d'apprécier et de comparer l'intensité de coloration des fibres textiles.

P. CARRÉ.

Note sur l'influence de la formaldéhyde sur les propriétés du latex de *Funtumia elastica* ; P. SCHIDROWITZ et F. KAYE (*Chem. Ind.*, t. 26, p. 1264-1265 ; 12.1907). — Les auteurs ont constaté que ce latex, additionné de formol, se coagule alors que que cette même aldéhyde formique agit comme anticoagulant sur le latex de l'*Hevea*. Cette coagulation augmente la ténacité, mais diminue l'élasticité du caoutchouc obtenu. Ils pensent qu'un caoutchouc présentant ces caractères convient pour un certain nombre d'usages dans lesquels la ténacité joue un grand rôle et qu'il faudra employer différentes méthodes de coagulation suivant les usages auxquels le caoutchouc est destiné.

A. HÉBERT.

Sur le tannage au chrome ; M. PHILIPP (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 10-13 ; 1.1908). — Le tannage au chrome se fait par deux procédés principaux. L'un (procédé à 1 bain) consiste à soumettre les peaux à l'action d'une solution d'un sel de chrome ; l'autre (procédé à 2 bains) consiste à traiter les peaux par une

solution d'acide chromique, puis par un bain réducteur. Dans le premier cas, on se sert de bains de sulfate de chrome plus ou moins basique; la composition du sel dissous varie de $(\text{SO}_4)_2\text{Cr}^3$ à $\text{SO}_4\text{Cr}(\text{OH})$. Les bains acides ont un pouvoir pénétrant supérieur à celui des bains basiques. La quantité d'oxyde de chrome fixé par le cuir est d'environ 4 0/0 en bain acide, et de 8 à 10 0/0 en bain basique. Le cuir est ensuite lavé à l'eau pour enlever l'excès du sel de chrome, puis passé dans un bain alcalin (de borax ou de phosphate de soude, pour fixer le sel de chrome sous la forme de sel basique). — Dans le second cas, les peaux sont trempées dans un premier bain qui se compose de 5 parties d'une solution de bichromate à 1 0/0 et de 2 1/2 parties d'acide chlorhydrique à 40 0/0; après 1 à 3 heures (la durée d'immersion est variable avec la nature des peaux; elle est plus longue avec les peaux de bœuf et de veau, qu'avec les peaux de chèvre et de mouton), on les plonge dans un bain réducteur constitué par une solution d'hyposulfite de soude, à laquelle on ajoute progressivement de l'acide chlorhydrique; l'acide chromique est tout d'abord ramené à l'état de chlorure, CrCl_3 , puis à l'état de sel basique, $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}^2$. Le soufre précipité qui se forme en même temps a l'inconvénient de donner au cuir une odeur désagréable. On termine par des lavages ainsi que dans le premier procédé.

P. CARRÉ.

Les extraits de viande de la Nouvelle-Zélande; A. M. WRIGHT (*Chem. Ind.*, t. 26, p. 1229-1230; 12.1907). — L'auteur a fait les analyses des extraits de viande préparés en Nouvelle-Zélande, pour la plupart du mouton; il y a déterminé l'humidité, la matière organique, le chlorure de sodium, les autres sels minéraux, la matière grasse, les substances insolubles dans l'eau et solubles dans les alcools de diverses concentrations, les matières azotées correspondantes, l'azote total et la créatine. Ces extraits supportent la comparaison avec les extraits d'autre provenance.

A. HÉBERT.

Le lait dans les grandes villes; A. REITZ (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 13-17; 1.1908). — La modification des propriétés du lait, qui résulte de la stérilisation par la chaleur, a fait rechercher d'autres procédés pour le rendre inoffensif et le débarrasser des microbes qu'il peut renfermer. Behring additionne le lait de sulfonine (mélange de formaldéhyde et de H_2O_2); il a montré que l'addition d'une partie de formaldéhyde à 25.000 parties de lait, est sans inconvénient. Budde ajoute 0.05 0/0 de H_2O_2 au

lait chauffé à 50°; puis il chauffe 2 h. 1/2 à 52° en vase clos. D'autres précipitent une partie de la caséine qui entraîne avec elle la majeure partie des microbes; Szekely fait cette précipitation au moyen de CO² sous pression, il obtient ainsi un lait dont la composition se rapproche beaucoup de la composition du lait de la femme.

L'auteur montre ensuite l'intérêt qu'il y aurait à centraliser la production du lait dans les grandes villes; centralisation qui permettrait de s'assurer plus facilement que la manipulation du lait se fait avec une propreté suffisante et que les animaux sont sains. Il indique, en outre, les précautions qui ont été prises dans ce but par une société de Copenhague et par l'« Aylesbury Dairy Company », de Londres.

P. CARRÉ.

Jus de pommes; H. C. GORE (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1112-1119; 5.1907). — Etude analytique de divers jus de pommes d'origines différentes et de fabrication variable, au point de vue de leur aptitude à la fabrication du vinaigre. O. BOUDOUARD.

Le fluor dans les bières; A. G. WOODMAN et H. P. TALBOT (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1362-1366; 9.1907). — Il existe toujours une faible quantité de fluorure dans les bières, et la principale source en est le malt. Il peut y avoir une légère augmentation de fluor, provenant de l'emploi des sucres, de l'eau, de la levure. L'origine du fluor se trouve dans la composition même du terrain sur lequel a poussé l'orge, dans l'emploi d'agents fertilisants.

D'après les analyses de l'auteur, la plupart des bières domestiques contiennent moins de 0^{mg},2 par litre; cette teneur pourrait atteindre 10 mgr. sans danger.

O. BOUDOUARD.

APPAREILS

Nouveaux appareils; W. M. DEHN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1052-1065; 7.1907). — Ils sont fondés sur le mouvement d'une goutte de mercure dans un tube de moins de 3 mm. de diamètre, et suivant leur forme, ils peuvent servir à la détermination de l'humidité, des tensions de vapeur, des poids moléculaires, de la dissociation, des points d'ébullition.

O. BOUDOUARD.

Appareils de conrs ; N. TECLU (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 224-234 ; 18.3.1907). — Description : 1° d'un appareil pour l'étude de la flamme du gaz d'éclairage ; 2° d'un appareil pour la combustion de H dans O et de O dans H ; 3° d'un appareil à explosion ; 4° d'un dispositif permettant d'obtenir sans danger de l'hydrogène par l'eau et le sodium.

F. MARCH.

Appareils de laboratoire ; N. TECLU (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 234-237 ; 18.3.1907). — Description d'un appareil pour le dosage de CO² et d'un autre pour dégagement de gaz sous pression.

F. MARCH.

Appareil agitateur pour laboratoires ; J. M. CAMP (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1210-1211 ; 8.1907).

Appareil de laboratoire pour l'évaporation des liquides par radiation ; H. J. S. SAND (*Chem. Ind.*, t. 26, p. 1225-1226 ; 12.1907). — L'auteur décrit un appareil de laboratoire pour l'évaporation des liquides au moyen de la chaleur rayonnée par une plaque en silice fondue, chauffée par un petit brûleur à gaz et placée à quelques centimètres au-dessus du récipient contenant le liquide.

A. HÉBERT.

Nouvel appareil pour polissage des métaux ; K. W. ZIMMERSCHIED (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 855-858 ; 6.1907). — Dispositif horizontal conçu spécialement pour l'enseignement, ne présentant rien de nouveau quant à la méthode elle-même.

O. BOUDOUARD.

Nouveau générateur à gaz portatif ; A. W. BROWNE et M. J. BROWN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 859-864 ; 6.1907). — Cet appareil, dont on trouvera la description au mémoire original avec croquis à l'appui, permet d'obtenir un courant modérément rapide sous pression constante. L'acide épuisé peut être enlevé automatiquement sans changer la pression dans l'appareil ; on peut remettre une nouvelle quantité d'acide sans interrompre la pression du gaz. Le renouvellement de la matière solide se fait facilement sans être obligé de vider l'appareil. Il n'y a pas production de fumées, parce que l'acide neuf ou épuisé n'est pas exposé à l'action directe de l'air. Il ne peut pas y avoir retour de l'acide en arrière, par suite d'un excès de production du gaz.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE GÉNÉRALE

I. Valence, indice de réfraction et volumes. — II. Volumes, valence et réfraction ; J. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 230-239 ; 26.1.1907, et p. 728-733 ; 23.2.1907). — Si on divise la réfraction moléculaire (pour la raie α de H) d'un composé par le nombre de liens atomiques, on obtient, pour les corps contenant H, O, N et C, et aussi P, Bo et Si, une même valeur constante (*Refraktionstere*) dont la moyenne est 0.787 ± 1 0/0, pour les corps fortement associés (acétaldéhyde, alc. méthylique, ac. acétique, etc.).

Les corps à liaisons multiples font exception à cette règle et fournissent des résultats différents. En divisant la réfraction moléculaire par la valeur (stère) correspondant à ces corps, on obtient, au lieu du nombre de valences qui devrait être le résultat, un nombre plus grand qui croît avec le nombre de liaisons multiples. Ce résultat peut permettre, par suite, de caractériser ces liaisons dans une molécule donnée.

Les travaux précédents de l'auteur l'ont amené à considérer la question de valence essentiellement comme une question de volume, et il fait intervenir les trois volumes particuliers suivants :

1° Les covolumes moléculaires qui correspondent aux espaces remplis d'éther libre, aux valeurs $v-b$ de l'équation de van der Waals ;

2° Les volumes extérieurs des atomes qui représentent les volumes occupés par les atomes dans les molécules augmentés de la couche d'éther qui, d'après Clausius, entoure les atomes ; ils correspondent aux termes b de l'équation de van der Waals ;

3° Les volumes internes des atomes (volumes nucléaires) occupés par les masses réelles des atomes et dont la réfraction moléculaire $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 1} \frac{m}{d}$ doit donner une mesure approchée, d'après la théorie de Clausius — Mossotti — Exner.

D'après van der Waals, le volume extérieur est proportionnel au volume interne, et au point critique doit être quatre fois plus grand ; en fait on trouve que les valeurs $4c$ sont à peu près quatre fois plus grandes que les réfractions moléculaires.

Quant aux covolumes occupés par les couches d'éther entraî-

nant les atomes, ils correspondraient, d'après l'auteur, aux volumes occupés par les électrons.

Au point d'attache de chaque valence, il y aurait un ou un certain nombre d'électrons (*valons*) :

1° Dans les combinaisons organiques constituées par H, O, N, C et partiellement P, Bo et Si, les volumes internes des atomes sont dans des rapports simples ; leur grandeur est proportionnelle aux nombres des électrons (*valons*) qui entourent l'atome ;

2° Dans ces mêmes combinaisons, le volume occupé par un *valon* à l'intérieur des divers atomes est toujours le même ;

3° Le volume occupé par ces *valons* est à peu près proportionnel au volume interne de l'atome, et les volumes des atomes, comme les volumes des *valons* des divers éléments, sont dans des rapports donnés par la valence des atomes considérés.

Les *valons* ne doivent cependant pas, d'après l'auteur, être considérés comme individualisés ; il y a simplement autour de chaque atome un espace régulièrement occupé par eux.

D'après cette théorie, si on veut calculer la valence d'un élément, on calcule la valeur de la différence :

$$\frac{M\alpha}{0,507} - n$$

où n représente le nombre usuel de valences de l'élément considéré. On trouve ainsi les valeurs suivantes : Cl (7), Br (11), I (17.3), S (10), Zn (10), Hg (16.4), Sn (17.6), Pb (22.4).

L'auteur considère enfin les relations de volumes qui existent dans diverses conditions (zéro absolu, température critique, point d'ébullition normal, à 0°) et arrive à cette conclusion qu'à toute augmentation du volume interne correspond une diminution du volume des électrons causée par ce fait que, à la pression extérieure due à l'affinité (*Affinitätsdruck*) qui réunit les atomes et comprime les volumes occupés par les électrons, s'oppose une pression atomique agissant vers l'extérieur qui provoque l'expansion du volume interne de l'atome.

C. MARIE.

Corps associés. III ; J. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 734-737 ; 23.2.1907). — Si pour les liquides normaux, en se basant sur les considérations précédentes, on calcule les quotients :

$$\frac{v - M\alpha}{n}$$

on obtient en moyenne la valeur 1.7 ; pour les liquides associés,

on a une valeur plus élevée. On pourrait admettre que ce résultat indique que l'O dans ces corps est tétravalent; mais, en réalité, en admettant cette valence, on obtiendrait pour valeur 0.69 au lieu de 0.79, qui représente en général le résultat obtenu pour les liquides associés.

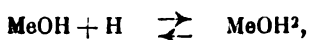
L'auteur admet que dans ces corps on ne doit pas supposer un équilibre de molécules de grandeurs différentes, mais qu'il faut considérer ces corps associés comme des combinaisons soumises à une plus grande pression interne que les corps normaux; on constate en effet que les pressions internes a/v^2 varient parallèlement avec le facteur d'association.

C. MARIE.

Sur la solubilité du nitrate d'argent dans les nitriles; R. SCHOLL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 758; 23.2.1907). — Note rectificative relative à la priorité de la découverte de cette solubilité.

C. MARIE.

Contribution à la théorie de l'hydrolyse; P. PFEIFFER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4036-4043; 16.9.07). — En se basant sur les propriétés des sels complexes étudiés par lui et surtout par Werner, l'auteur expose une théorie de l'hydrolyse des sels qui conduit au point de vue formule à la formule classique d'Arrhénius. Les considérations qui accompagnent cette théorie justifient d'ailleurs peu le mot d'hydrolyse employé pour la réaction étudiée où l'eau n'intervient pas et qui se rapporte en réalité à l'équilibre représenté par l'équation suivante :



MeOH représentant l'*hydroxocorps* et MeOH^2 l'*aquometallion*, pour employer les expressions de l'auteur.

L'article se termine par quelques considérations sur les oxydes amphotères (Zn, Al, etc.) basées sur la théorie de la formation additive des sels.

C. MARIE.

Etudes sur l'aminolyse; Heinrich GOLDSCHMIEDT (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 108-133; 30.1.1907). — Ce mémoire fait suite à un premier travail paru dans le *Zeit. f. physik. Chem.* (t. 29, p. 89). Il s'agit d'étudier le partage d'un acide entre l'aniline ou la p.-toluidine (ces bases servant de dissolvant) et une autre base. La méthode employée consiste à déterminer la vitesse de transformation du diazo-aminobenzène (ou du diazo-aminotoluène) en amino-azobenzène (ou en amino-azotoluène) dans une solution

d'aniline (ou de p.-toluidine) par l'action d'un sel d'aniline (ou de p.-toluidine) en présence ou non d'une autre base.

L'auteur a déterminé ainsi la constante aminolytique de l' α -picoline, de la s-collidine et de la quinaldine en solution dans l'aniline, et de l' α -picoline, de la s-collidine, de la diméthylbenzylamine et de la diéthylbenzylamine en sol. dans la p.-toluidine.

R. MARQUIS.

Ionisation de l'eau à 0°, 18° et 25° par les mesures de conductibilité de l'hydrolyse du sel ammoniacal du dicétotétrahydrothiazol ; C. W. KANOLT (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1402-1416; 10.1907). — On a mesuré la conductibilité aux températures indiquées de l'ammoniaque, du dicétotétrahydrothiazol, du sel de cette base et de cet acide, soit seul, soit en présence d'un excès de base ou d'acide. De ces mesures, on a déduit les constantes d'ionisation de la base et de l'acide, l'hydrolyse et la constante d'hydrolyse du sel, la constante d'ionisation de l'eau et la concentration de l'hydrogène ou de l'ion hydroxyle.

Temp.	Constantes d'ionisation			Concentr. de l'ion H dans l'eau.
	Ammon.	Dicétotétra.	Eau.	
0°	$13,91 \times 10^{-6}$	$0,0711 \times 10^{-6}$	$0,089 \times 10^{-14}$	$0,30 \times 10^{-7}$
10	$17,15 \times 10^{-6}$	$0,146 \times 10^{-6}$	$0,46 \times 10^{-14}$	$0,68 \times 10^{-7}$
25	$18,06 \times 10^{-6}$	$0,181 \times 10^{-6}$	$0,82 \times 10^{-14}$	$0,91 \times 10^{-7}$

Les nombres de la dernière colonne sont inférieurs de 16 à 20 % à ceux de Kohlrausch et Heydweiller, calculés à partir de la conductibilité de l'eau la plus pure. Leur variation en fonction de la température permet de calculer la chaleur d'ionisation de l'eau : les nombres trouvés s'accordent tout à fait avec ceux déduits directement de la chaleur de neutralisation des acides et bases forts.

O. BOUDOUARD.

La dissociation électrolytique des sels fondus ; Richard LORENZ (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3308-3311; 20.6.07). — L'auteur critique la conclusion de K. Arndt (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2937) qui admet la dissociation totale des sels fondus pour expliquer la constance du produit viscosité $\times$ conductibilité. En réalité ces résultats pourraient être dus à une dissociation quelconque pourvu qu'elle soit constante ; et en fait, l'examen des valeurs numériques obtenues pour divers sels, montre simplement que le degré de dissociation des sels fondus varie peu avec la température, sans qu'on puisse savoir encore ce qu'il est en valeur absolue.

C. MARIE.

La dissociation électrolytique des sels fondus; K. ARNDT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2937-2941; 22.5.07). — Il manquait jusqu'ici un corps fusible susceptible de jouer le rôle de dissolvant sans conductibilité personnelle; l'anhydride borique est dans ce cas ($k=0,000021$ à 900°).

La solution étudiée au point de vue conductibilité est une solution de métaphosphate de soude sur laquelle on a déterminé également les viscosités; on a obtenu les résultats suivants :

γ = teneur 0/0 en métaphosphate.	100 %	50 %	5 %	0,5 %
η = viscosités (en c. g. s.).....	1,5	4,5	47,3	110
λ = conduct. équivalente à 900° ...	49,5	16,4	1,55	0,67
$\eta \cdot \lambda$	74,3	73,8	73,3	73,7

Le produit $\eta \cdot \lambda$ est constant; la conductibilité est proportionnelle à la viscosité, par suite la conductibilité équivalente apparaît, à viscosité égale, comme indépendante de la concentration.

Ce résultat s'explique le plus simplement en admettant que le sel fondu est complètement dissocié; par suite, l'acide borique ne peut avoir aucune action. Il paraît en être de même pour un certain nombre de sels formés d'ions monovalents et l'auteur croit pouvoir émettre cette conclusion importante que les sels *monovalents fondus sont complètement dissociés*; le problème de leur dissociation se trouve ainsi singulièrement simplifié.

C. MARIE.

La dissociation électrolytique des sels fondus; Kurt ARNDT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3612-3614; 28.8.07). — Réponse à la critique formulée par R. Lorenz (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3308) contre les conclusions de l'auteur.

C. MARIE.

La dissociation électrolytique des sels fondus; Richard LORENZ (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4378-4389; 9.11.07). — Fin de la polémique avec Kurt Arndt (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3612) sur cette question.

C. MARIE.

Troubles anodiques dans l'électrolyse des corps fondus; K. ARNDT et K. WILLNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3025-3029; 6.6.07). — Dans l'électrolyse des sels fondus (BaCl_2 et SrCl_2) on constate que la résistance croît brusquement; l'étude méthodique des faits montre que la cause de cette résistance est la silice qui vient isoler l'anode.

C. MARIE.

Conductibilité électrique des solutions faites avec la méthylamine ; E. C. FRANKLIN et H. D. GIBBS (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1389-1396 ; 10.1907). — Après avoir décrit l'appareil et le mode opératoire, qui présentent des particularités dues à la volatilité très grande du dissolvant, les auteurs donnent les résultats numériques obtenus avec l'iodure de potassium, l'acétamide, la méthanitrobenzène-sulfonamide, le nitrate d'argent. L'allure des courbes ainsi obtenues est la même : la conductibilité moléculaire passe par un maximum, et diverses théories sont discutées pour expliquer ce fait expérimental.

O. BOUDOUARD.

Conductibilité électrique des solutions dans l'éthylamine ; F. L. SHINN (*Chemistry*, t. 44, n° 7, p. 536-541 ; 10.1907). — Les mesures ont été faites avec le nitrate d'argent, le chlorure de lithium et le chlorhydrate d'ammoniaque. En passant de l'ammoniaque liquide aux amines primaires homologues, on observe une diminution régulière dans les conductibilités électriques des solutions. Les conductibilités moléculaires dans l'éthylamine décroissent si la dilution augmente, et tendent vers un minimum ; avec l'amylamine, la diminution des conductibilités moléculaires se continue indéfiniment, et il en est de même pour la pipéridine. La conductibilité des solutions dans la pyridine et ses homologues augmente si la dilution augmente.

Au point de vue de la théorie de la dissociation électrolytique, tous ces phénomènes sont inexplicables. La conception de la conductibilité moléculaire deviendrait ainsi, non seulement incompréhensible, mais fausse.

O. BOUDOUARD.

Conductibilité électrique des solutions d'acides organiques dans les acides chlorhydrique et bromhydrique ; E. H. ARCHIBALD (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1416-1439 ; 10.1907). — Au mémoire original, nombreuses données numériques qui conduisent l'auteur aux conclusions suivantes :

Les acides monobasiques (termes inférieurs de la série grasse et acides de la série aromatique) se dissolvent dans les acides chlorhydrique et bromhydrique en donnant des solutions bonnes conductrices, sauf l'acide formique avec l'acide bromhydrique. En général, les acides polybasiques ne donnent pas de solutions conductrices, sauf les acides racémique et fumarique avec l'acide chlorhydrique.

Pour les solutions bromhydriques, la conductibilité moléculaire

décroît rapidement si la dilution augmente (exception faite pour l'acide salicylique).

Pour les solutions chlorhydriques, dans la plupart des cas, les conductibilités moléculaires pour les solutions les plus diluées augmentent avec la conductibilité, cette augmentation étant d'autant plus importante que la conductibilité de l'acide est plus grande ; avec les solutions concentrées, cependant, la conductibilité moléculaire augmente rapidement comme la dilution diminue.

Les coefficients de température sont toujours positifs, quoique variant beaucoup d'un acide à l'autre. Le coefficient de température est d'autant plus grand que la solution est plus concentrée.

Dans le cas des acides acétique, butyrique et benzoïque, les solutions chlorhydriques ont une plus grande conductibilité que les solutions aqueuses, du moins dans les limites où la comparaison a été possible.

O. BOUDOUARD.

Effet de l'acétone sur les nombres de transport des chlorures de potassium et de sodium en solution aqueuse ; H. F. LEWIS (*Chemistry*, t. 41, n° 7, p. 569-573 ; 10.1907). — Les nombres de transport des sels étudiés sont beaucoup plus faibles dans les solutions contenant de l'acétone que de l'eau pure ; il n'a pas été possible cependant de déterminer exactement la loi qui régit ce phénomène.

O. BOUDOUARD.

Dissociation des solutions de caséinates neutres de sodium et d'ammonium ; T. Brailsford ROBERSTON (*Chemistry*, t. 41, n° 7, p. 542-552 ; 10.1907). — Il est possible théoriquement de déduire de la conductibilité de solutions neutres de protéine la présence d'amphosels du type $CX^+ + OH^-$ ou $CX^+ + XOH^-$; ces complexes ont été retrouvés dans les solutions de caséinate d'ammonium. Ce travail constitue la première indication expérimentale de l'existence *in vitro* de composés de protéines avec les terres alcalines et alcalino-terreuses dans lesquels l'ion non-protéine n'est pas dissociable.

Aucun amphosel n'étant formé dans le caséinate de sodium, la vitesse spécifique de l'ion caséine est de 2.6×10^{-5} . Les constantes de dissociation des caséinates neutres de sodium et d'ammonium sont respectivement 0.0395 et 0.0428.

O. BOUDOUARD.

Sur la théorie des indicateurs (ions et chromophores) ; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3017-3020 ; 6.6.07). — Dans cette note l'auteur précise certaines notions antérieurement con-

nues concernant la théorie des indicateurs et dont P. Rohland (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2172) paraît ne pas avoir compris le sens exact quand il conclut que la théorie chimique ne repose que sur des hypothèses d'aussi peu de valeur que la théorie ioniste de ces mêmes corps, suivant laquelle la coloration ne proviendrait que de leur dissociation.

C. MARIE.

Explosions de gaz accidentelles ; A. H. GILL et C. R. HAYNES (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1482-1488 ; 10.1907). — Le but de ce travail a été de déterminer quelle portion d'énergie du gaz se transforme en travail externe ou visible, ce travail étant mesuré par le déplacement vertical du couvercle pesant d'une boîte. Les boîtes étaient de forme cubique ou prismatique, et les couvercles, fixés à l'extérieur ou à l'intérieur, étaient en bois et solidement construits. Le mélange gazeux contenait 15 0/0 de gaz d'éclairage et était rendu homogène avec des agitateurs. L'inflammation avait lieu par l'étincelle d'induction ou par fusion d'un fil sous l'action du courant électrique.

Il résulte des expériences des auteurs que le coefficient de transformation est environ de 0.01 0/0 ; quant au reste de l'énergie, d'après les auteurs, il n'est pas aisé de dire ce qu'elle est devenue.

O. BOUDOUARD.

Thermomètres à résistance calorimétrique et point de transition du sulfate de sodium ; H. C. DICKINSON et E. F. MULLER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1381-1388 ; 10.1907). — Modification du système Callendar, dans laquelle on a remplacé le platine par le cuivre, très convenable pour les températures de 0° à 100° ; l'approximation obtenue par rapport aux étalons de mesure est de 0°,002 à 0°,008. Par l'emploi de cet appareil, les auteurs ont trouvé comme point de transition du sulfate de sodium, 32°,384.

O. BOUDOUARD.

Tension de vapeur du soufre aux basses températures ; H. GRUENER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1396-1402 ; 10.1907). — Expériences faites entre 50 et 120°. On fait passer des quantités connues d'un gaz inerte (air, H, CO²) sur le soufre chauffé à une température donnée ; on recueille dans un tube froid le soufre volatilisé et, du poids trouvé, on déduit la tension. Une série de

déterminations a également été faite à la température de l'eau bouillante. Voici les résultats obtenus :

	mm
50°.....	0,00008
70.....	0,00047
90.....	0,0026
100.....	0,00745
110.....	0,0136
120.....	0,0339

O. BOUDOUARD.

Détermination expérimentale de la chaleur de volatilisation de l'ammoniaque liquide à son point d'ébullition à la pression atmosphérique ; E. C. FRANKLIN et C. A. KRAUS (*Chemistry*, t. 11, n° 7, p. 553-558 ; 10.1907). — Les auteurs ont trouvé 341 calories, nombre très voisin de celui de M. de Forcrand (337). Cette valeur concorde tout à fait bien avec celle déduite de la formule de van't Hoff. De plus, la substitution de ce nombre dans la formule de Trouton donne 24.2 pour la constante, ce qui place l'ammoniaque à côté de l'eau et des alcools dans la classe des liquides associés.

O. BOUDOUARD

Sels hydratés fondus en cryoscopie (II) ; J. LIVINGSTON, R. MORGAN et F. T. OWEN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1439-1442 ; 10.1907). — Sels étudiés : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $c^\circ = 59.4$ et $F = 42^\circ, 31$; — $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $c^\circ = 58.6$ et $F = 44^\circ, 07$; — $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $c^\circ = 67.4$ et $F = 34^\circ, 81$.

La chaleur latente de fusion du sel de zinc à son point de congélation est 34,3 gr.-cal. ; celle du sel de manganèse est 28,09 gr.-cal.

O. BOUDOUARD.

Actions chimiques de la lumière ; Giacomo CIAMICIAN et P. SILBER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2415-2424 ; 7.1907). — Les auteurs ont déjà montré que la solution aqueuse d'acétone, exposée à la lumière, fournit par hydrolyse de l'acétone, du méthane et de l'acide acétique. Ils étudient l'action de la lumière sur différents corps cétoniques.

En solution aqueuse, la méthyléthylcétone fournit de l'éthane et de l'acide acétique. — L'acide lévulique fournit de l'alcool méthylique et des acides formique et propionique ; en solution alcoolique, ce même acide a donné de la lactone γ -oxyvalérique et de l'aldéhyde acétique. — La menthone fournit de l'acide décylque (dimé-

thyl-1.5-octanoïque), avec une substance aldéhydique, de même composition centésimale que le citronnellal, mais de constantes physiques différentes; cette aldéhyde, purifiée par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfite, distille à 195°; sa *semicarbazone* fond à 88-89°; elle est peut-être identique au menthocitronnellal de Wallach.

P. CARRÉ.

Sur l'analyse spectrale; Franz EXNER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 12-23; 30.1.1907). — Considérations générales sur l'analyse spectrale et sur ses applications, en particulier à l'astronomie.

R. MARQUIS.

Sur le pouvoir rotatoire des solutions; P. WALDEN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2463-2481; 7.1907). — Réponse à Patterson et Thomson (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1243). L'auteur fait remarquer que l'on ne doit pas attendre une proportionnalité étroite entre les variations de grandeur moléculaire des substances dissoutes et leur pouvoir rotatoire, mais qu'il existe un certain parallélisme entre ces variations. C'est du reste de cette façon qu'il fallait interpréter ses recherches antérieures, qu'il reprend pour trouver à nouveau un parallélisme entre les variations du poids moléculaire déterminé par l'ébullioscopie de la solution, et du pouvoir rotatoire de cette solution.

Il ajoute que cette variation du pouvoir rotatoire peut dépendre de causes multiples, comme par exemple des combinaisons que peut former la substance avec le solvant, et du nouvel état d'équilibre que peut prendre le groupement carboné actif.

P. CARRÉ.

Pouvoir rotatoire optique des solutions dans l'ammoniaque liquide, la méthylamine et l'anhydride sulfureux; R. H. SHERRY (*Chemistry*, t. 11, n° 7, p. 559-568; 10.1907). — Substances étudiées: sucre de canne, asparagine, amygdaline, chlorhydrate de coniine, raffinose, lactose, glucose, galactose, fructose, cocaïne, strychnine, quinine, aconitine, saccharose. Les résultats numériques sont consignés au mémoire original.

O. BOUDOUARD.

Les influences optiques de groupes atomiques non saturés conjugués; J. W. BRUHL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 878-903; 9.3.1907). — Parmi les résultats les plus importants de ce long mémoire, il faut indiquer la loi fondamentale qui régit les propriétés des groupes non saturés *isolés*; toutes les combinaisons contenant des

groupements non saturés (quelconques et en nombre quelconque) possèdent des réfractions moléculaires normales et des dispersions moléculaires à peu près normales quand ces groupements sont *isolés*, c.-à-d. ne sont reliés à aucun autre complexe non saturé. Ex. : éthylène, diallyle, etc.

2° Loi de conjugaison. — Les combinaisons contenant des groupes non saturés directement reliés (conjugués) donnent des *exaltations* de la réfraction moléculaire et particulièrement de la dispersion moléculaire. Ex. : cyanogène, isodiallyle, etc.

On doit considérer comme non saturés non seulement les groupes en liaisons multiples $C=C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv C$, $C\equiv N$, mais aussi OH , NH^2 et aussi d'autres complexes présentant des affinités résiduelles comme $NH.R$, NR^2 , NO , NO^2 , etc.

A ces lois générales, on doit ajouter les lois particulières suivantes :

a) Pour tous les systèmes aromatiques dans lesquels les atomes de C du noyau benzénique ne sont reliés directement qu'à des atomes monovalents, les trois liaisons éthyléniques du benzène sont en état de « conjugaison neutre » et, dans cet état, ne se laissent pas différencier spectrochimiquement des liaisons éthyléniques *isolées*. Les chaînes latérales peuvent au reste, si elles sont éloignées, contenir aussi des complexes non saturés quelconques. Ex. : benzène et ses homologues, dérivés du benzile, etc.

b) Les systèmes aromatiques, dans lesquels un ou plusieurs atomes de carbone du noyau benzénique sont reliés directement avec des groupements atomiques non saturés quelconques et aussi tous les dérivés pour lesquels l'équilibre ne subsiste plus par suite d'un changement quelconque entre les six atomes de carbone du noyau, présentent des exaltations optiques dont l'importance varie avec la nature et le nombre des groupements conjugués. Ex. : styrolène et combinaisons cinnamiques, naphthalène, phénanthrène, amines phénylées, aldéhydes, nitriles, etc., combinaisons iso-aromatiques, certains terpènes, etc.

Les différentes propriétés optiques des combinaisons non saturées, partiellement normales et en apparence partiellement anormales, et notamment les exaltations observées fréquemment, ne sont pas le résultat d'exceptions aux règles spectrochimiques, comme il a été dit fréquemment. Il s'agit en réalité de phénomènes soumis aux lois générales ou particulières exposées précédemment.

Les résultats expérimentaux actuellement connus, quelque nombreux qu'ils soient, ne le sont pas encore assez pour calculer les

constantes qui doivent caractériser l'action des divers groupes dans les molécules ; ceci n'est partiellement possible que pour certaines classes de combinaisons azotées dans lesquelles l'influence des groupes NH^2 , NO^2 , $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, etc., a pu être mise en évidence dans ses diverses manifestations.

Dans les autres cas, on doit, à l'heure actuelle, se contenter de prévoir pour une structure donnée, s'il lui correspond une réfraction moléculaire normale et une dispersion moléculaire normale, ou bien si ces valeurs seront exaltées et dans quelles limites approximatives. C'est là un progrès qui peut trouver son application dans les problèmes de constitution.

L'auteur se propose en terminant de tenter, pour les combinaisons en général, le classement méthodique qui n'a pu être réalisé pour une série de combinaisons azotées ; mais étant donnée l'étendue de ces recherches, il conviendrait cependant que d'autres chercheurs s'attaquent à ces questions.

C. MARIE.

Les influences optiques de groupes atomiques non saturés ; J. W. BRUHL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1153-1162; 23 3.1907). — Dans ce mémoire, suite du précédent, l'auteur donne les remarques effectuées avec certains groupes de complexes non saturés :

1° Les complexes conjugués non saturés $[(\text{R})\text{O} : \text{C} : \text{C} : \text{O}(\text{R})]$, $\text{R}^2\text{N}-\text{NR}^2$, RO , NR^2], où R représente un radical gras ou aromatique, sont normaux dans les combinaisons dicarboxylées 1.2, dans les hydrazines et hydroxylamines ;

2° Les complexes $[\text{R}^2\text{N} : \text{C} : \text{N}]$ et $[\text{R}^2\text{N} : \text{C} : \text{O}]$ provoquent dans les cyanamides et amides d'acides une très faible dépression optique ;

3° Aux « hétérocyclènes », c.-à-d. aux systèmes hétérocycliques non saturés (pyrrol, thiophène, γ -conicine, furazane, etc.) correspondent des dépressions optiques ;

4° La conjugaison exocyclique avec des groupes atomiques non saturés provoque dans les systèmes hétérocycliques, comme dans les groupements aromatiques « conjugués neutres », des exaltations optiques ; c'est le cas des combinaisons du furfurane à chaînes latérales non saturées ;

5° Les complexes « accumulés » construits sur le type $\text{X} : \text{C} : \text{X}$ du CO^2 ne provoquent pas d'exaltation, mais sont à peu près normaux comme le sont les groupes atomiques non saturés isolés.

Ces recherches montrent qu'à l'influence propre des groupements non saturés sur la réfraction et la dispersion moléculaires s'ajoute l'influence de leur position relative dans les molécules. Les

groupes éthyléniques $C=C$ ne sont pas tous équivalents et leur présence peut provoquer aussi bien une exaltation qu'une dépression. Il est remarquable de constater que des groupes d'atomes sans doubles liaisons et aussi des complexes ayant des affinités résiduelles comme NH^2 , OH , etc., agissent comme s'ils étaient non saturés.

Il n'est pas possible d'ailleurs d'arriver à une représentation générale des propriétés optiques des corps, tant la variété de leurs propriétés spectrochimiques est grande ; on ne peut trouver de règles que pour des séries de corps et des constitutions déterminées.

Certaines propriétés chimiques, comme les propriétés spectrochimiques et d'autres propriétés physicochimiques, sont d'accord pour montrer l'importance du mode de conjugaison des groupements atomiques non saturés ; la conjugaison n'est pas quelque chose de rigide et de schématique, mais est de nature multiple ; elle a des manifestations qualitativement différentes qui peuvent se distinguer spectrochimiquement.

C. MARIE.

CHIMIE MINÉRALE

Borates de calcium cristallisés ; W. MEYERHOFFER et J. H. van't HOFF (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 100-107 ; 30.1.1907). — Le but de ce travail était de reproduire la pandermite $B^{20}O^{38}Ca^8, 15H^2O$, la borocalcite $B^4O^7Ca, 4H^2O$ et la colemanite $B^6O^{11}Ca^3, 5H^2O$. Comme on le verra, ce but n'a pas été atteint, mais ces composés ont été obtenus depuis.

Les sels suivants ont été préparés.

1. MONOBORATES. — 1° *Hexahydrate* $B^2O^4Ca.6H^2O$, autrefois décrit par M. Ditte comme heptahydrate ; 2° *α -Tétrahydrate* $B^2O^4Ca.4H^2O$, obtenu en chauffant l'hexahydrate au sein de l'eau vers 50°. Il apparaît, sous le microscope en cristaux rectangulaires allongés. La transformation de l'hexa- en tétrahydrate est réversible, le pt. de transf. est situé vers 24° ; 3° *β -Tétrahydrate*. L' α -tétrahydrate est peu stable et se transforme à 40° en présence d'une sol. de NaCl à 10 0/0, en β -tétrahydrate dont les cristaux microscopiques sont analogues à ceux de l'augite.

II. TRIBORATES. — 1° *Dodécahydrate* $B^6O^{10}Ca.12H^2O$. Se forme en traitant $B^3O^4Ca.6H^2O$ par une sol. d'ac. borique ; 2° *Octohydrate* $B^6O^{10}Ca.8H^2O$, produit de transf. du précédent ; 3° *Tétrahydrate* $B^6O^{10}Ca.4H^2O$.

III. SÉRIE DE LA COLEMANITE. — 1° *Monohydrate* $B^6O^{11}Ca.9H^2O$; 2° *Heptahydrate* $B^6O^{11}Ca.7H^2O$.

R. MARQUIS.

Note sur les combinaisons ferreuses nitrosées ; V. KOHL-SCHUTTER et M. KUTSCHEROFF (*D. ch. G.*, t. 40, p. 873 878 ; 8. 3.1907). — L'absorption de NO par une solution ferreuse est fortement augmentée par la présence de HCl à haute concentration ; à faible concentration, au contraire, il y a diminution. Le phénomène semble d'ailleurs soumis à des lois complexes ; le mode de préparation de la solution ferreuse employée paraît influencer sur les résultats obtenus sans qu'on puisse donner encore une explication des différences observées.

C. MARIE.

Sur les combinaisons ferreuses du bioxyde d'azote ; W. MANCHOT et K. ZECHENTMAYER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 350, p. 368-389 ; 12.1906). — Les auteurs étudient l'influence de la pression, de la température et de la concentration sur l'absorption de NO par les sels ferreux. Le NO a été préparé par l'action de SO^4H^2 dilué sur NO^2Na , et lavage du gaz à la soude. L'absorption de NO par une solution de sulfate ferreux, ou de sulfate double de Fe et d'Am a été étudiée sous des pressions comprises entre 29 mm. et 2238 mm. à $-0^{\circ},5$; elle croît tout d'abord rapidement, puis elle croît plus lentement, pour se rapprocher de la limite qui correspond à 1NO pour 1Fe. L'absorption par $FeCl^3$ est analogue, mais un peu moins rapide, par suite d'une dissociation plus facile du composé formé. Le $FeBr^3$ absorbe moins de NO que SO^4Fe et $FeCl^3$, aux pressions correspondantes ; la dissociation de sa combinaison avec NO est plus grande que pour les précédents. — L'absorption de NO est donc d'autant plus rapide que la solubilité de ce gaz dans le solvant employé pour dissoudre le sel ferreux est plus grande. On peut encore le vérifier en dissolvant le sel ferreux dans des solutions de sels minéraux (SO^4Na^2, SO^4NaH), dans lesquelles NO est moins soluble ; sa vitesse d'absorption se trouve diminuée. — La concentration du sel ferreux ne fait pas sensiblement varier l'absorption de NO ; on peut d'ailleurs se demander si les faibles différences observées ne tiennent pas à la solubilité différente de NO dans des solutions de concentrations différentes, ou encore à la variation des phénomènes d'hydrolyse

et d'ionisation. — Contrairement aux indications de Kohlschütter (*Bull.* (3), t. 34, p. 375; 1905), la quantité de NO absorbée par une solution acide de FeCl^3 n'est pas plus grande qu'avec une solution neutre. — Les combinaisons que forment les sels de fer avec NO, sont très difficiles à isoler, par suite de leur facile dissociation; et l'auteur trouve que ces composés ne possèdent pas suffisamment de caractères définis. — Au-dessus de 60° , NO n'est plus absorbé par les sels ferreux. On se rend compte de l'influence de la température en représentant le phénomène par une courbe, construite en prenant pour abscisses la quantité de NO absorbée pour une pression donnée, pour ordonnées les températures, et en construisant la courbe de solubilité correspondante de NO dans l'eau; on trouvera ces courbes dans le mémoire original. — En solution alcoolique, FeCl^3 absorbe NO plus rapidement qu'en solution aqueuse.

Dans toutes ces expériences la limite d'absorption correspond à 1 mol. NO pour 1Fe; le NO absorbé peut être complètement éliminé des solutions par un courant de H. P. CARRÉ.

Sur le titane hexavalent; P. FABER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 277-292; 1907). — La coloration jaune orangé que prend une solution acide d'acide titanique au contact de l'eau oxygénée; a été généralement considérée comme une preuve de l'existence d'un acide pertitanique, où le titane serait hexavalent.

Cependant, l'action comparative de nombreux réactifs sur l'acide pertitanique et sur l'eau oxygénée montre une identité complète entre les deux substances; c'est pourquoi l'auteur considère que l'eau oxygénée se fixe sur le titane, qu'elle le fait bien passer de l'état tétravalent à l'état hexavalent, mais qu'elle ne le peroxyde point, à proprement parler.

Il existe un acétate de titane hexavalent, amorphe, coloré en jaune, soluble dans les acides minéraux et les alcalis, insoluble dans l'acide acétique et fortement explosif.

Il existe également un phosphate, $\text{O}=\text{P}\equiv\text{O}^3\equiv\text{Ti}\equiv(\text{OH})^3$, dont les propriétés ressemblent à celles de l'acétate. H. COPAUX.

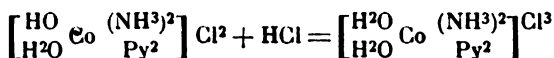
Sur les sels hydroxo-aquo-dipyridine-diamminocobaltiques et diaquo-dipyridine-diamminocobaltiques; A. WERNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 468-479; 1904). — Les sels hydroxo-aquo-dipyridine-diamminocobaltiques se prêtent bien à l'étude des propriétés des oxyhydriles directement liés au cobalt.

Le chlorure, type de la série, a la formule (I).

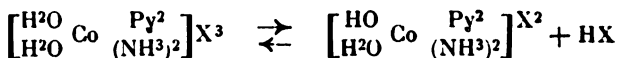


Il s'obtient en partant du chlorure dichloro-diaquodiammine (II).

Les sels hydroxo-aquo sont faiblement alcalins et donnent quantitativement, par l'acide chlorhydrique, le chlorure diaquodipyridine-diammine :



Les solutions aqueuses de ces sels diaquo. sont très acides, par suite d'une hydrolyse profonde, que traduit la formule suivante :



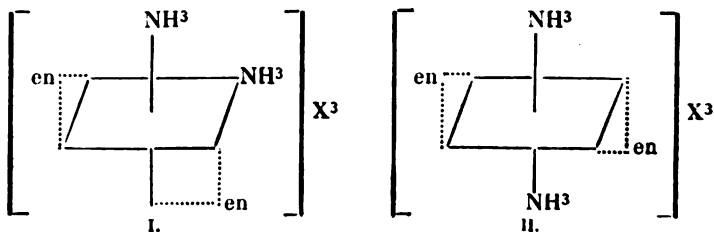
Par addition de sels neutres, on obtient des sels diaquo. à réaction acide, ou des sels hydroxo-aquo. à réaction alcaline, suivant que le précipitant donne des sels peu solubles avec le radical diaquodipyridine ou avec le radical hydroxo-aquodipyridine. Ainsi, le dithionate et le nitrate de soude donnent les sels diaquo. correspondants, tandis que le bromure de potassium donne le bromure hydroxo-aquo.

Donc, dans une solution acide, il peut se faire un bromure dont la solution aqueuse est alcaline au tournesol, fait assez surprenant, mais conforme à la conception de l'hydrolyse proposée par l'auteur.

De plus, les solutions acétiques des sels diaquodipyridine étant naturellement plus hydrolysées encore, elles précipitent des sels hydroxo-aquo. et non pas des sels diaquo., même si l'on emploie le nitrate et le dithionate. Cette observation facilite leur préparation.

H. COPAUX.

Sur les sels « hexammine » stéréoisomères ; A. WERNER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 65-86 ; 30.1.1907). — L'auteur décrit divers sels de deux séries stéréoisomères ayant les configurations suivantes :



Les sels de la série I sont les sels diéthylènediamine-*cis*-diammincobaltiques, ceux de la série II sont les sels diéthylènediamine-*trans*-diammincobaltiques. Les sels de la 1^{re} série sont beaucoup moins solubles que ceux de la seconde.

R. MARQUIS.

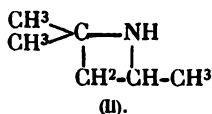
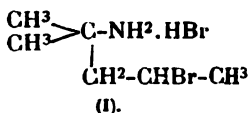
Sur la teneur en arsenic de la source Max, à Durkheim (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1804-1807 ; 1907). — Les eaux de la source Max, à Durkheim, celles où Kirchoff et Bunsen découvrirent le rubidium et le césium par analyse spectrale, sont remarquablement riches en arsenic, bien que l'analyse de Bunsen n'en fasse pas mention.

Elles renferment 17,4 milligr. d'anhydride arsénieux par litre. Abandonnées à l'air, elles déposent un sédiment où l'arsenic se rassemble et qui, d'après le débit de la source, peut contenir 2 kgr. d'arsenic pour 24 heures.

H. COPAUX.

CHIMIE ORGANIQUE

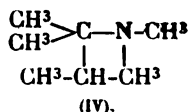
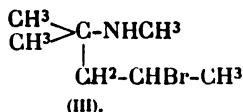
Sur les dérivés de la diacétonalcamine ; Moritz KOHN (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 134-150 ; 30.1.1907). — I. La diacétonalcamine, traitée par HBr, donne naissance au bromhydrate du bromo-4-amino-2-méthyl-2-pentane (I) (Kahan, *D. ch. G.*, t. 30, p. 1318).



Cette base bromée, traitée par la potasse, fournit la *triméthyl-2.2.4-propylène-imine* (II). Celle-ci constitue un liquide incolore, d'une odeur intense d'amine, soluble dans l'eau, bouillant à 86-88°. Son *chloraure* crist. en aig. f. à 124°-126° ; son *picrate* est peu sol. dans l'eau, il fond à 140-143°. Traitée par NO²K en sol. acétique, la triméthylpropylène-imine donne un *dér. nitrosé* liquide, bouillant à 94°-95° sous 20-21 mm. Traitée par CS², en sol. étherée, elle fournit un *dithiocarbamate* crist., f. à 130°-133°. L'action de CHI donne un iodure quaternaire qui a été transformé en un *chloraure* f. à 176°.

II. La méthyldiacétonalcamine, traitée à 40° par une solution

saturée à 0° de HBr, se transforme en bromo-4-méthylamino-2-méthyl-2-pentane (III)



Ce dernier, sous l'action de la potasse à 33 0/0, se transforme en *tétraméthyl-1.2.2.4-propylène-imine* (IV). Cette base est liquide et bout à 93-97°. Son *chloraurate*, peu sol. dans l'eau, f. à 148-152°. Son *picrate* f. de 190° à 196°. Traitée par CH_3I , la tétraméthylpropylène-imine fournit une base quaternaire dont le chloraurate $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{NCl}$. AuCl_3 f. à 176° ; avec $\text{C}^2\text{H}_5\text{I}$, on obtient une base quaternaire dont le chloraurate f. à 161-163°.

Si l'on distille l'ammonium quaternaire provenant de l'addition de CH_3I (et action subséquente de AgOH), il se scinde en eau et en une base non saturée tertiaire $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{N}$, bouillant à 136-139° sous 750 mm., peu sol. dans l'eau, dont on a préparé le chloraurate, le chloroplatinate et le *picrate* ; celui-ci f. à 121°-124°. Cette nouvelle base additionne facilement l'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle. L'iodométhylate, traité par AgOH , donne une base quaternaire que la distillation scinde en triméthylamine et en un *carbure* C^6H^{10} qui bout à 74°-75°.

R. MARQUIS.

Sur la préparation des acides α -bromopropioniques actifs ;
Ludwig RAMBERG (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 349, p. 324-332 ; 9.1906).
 — Par cristallisation fractionnée de l' α -bromopropionate de cinchonine, l'auteur avait séparé l'acide α -bromopropionique en ses composants actifs pour lesquels il avait trouvé $\alpha_D = \pm 31^\circ$ (*D. ch. G.*, t. 33, p. 3354). Warburg (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 340, p. 168) trouva pour l'acide gauche $\alpha_D = -45^\circ, 64$. L'auteur reprend cette séparation d'une façon un peu différente. Il enrichit tout d'abord le mélange en acide gauche par cristallisation fractionnée du sel de cinchonine, puis il soumet l'acide obtenu à un certain nombre de cristallisations fractionnées à basse température. L'acide gauche pur fond à -6 — -7° , $D_{20}^{20} = 1.708$, $\alpha_D = -46^\circ$. L'acide droit n'a pu être isolé à l'état de pureté, ni enrichi au delà de $\alpha_D = +38^\circ$.

P. CARRÉ.

Sur la fermentation lactique ; **Eduard BUCHNER** et **Jacob MEISENHEIMER** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 349, p. 125-139 ; 9.1906).
 — Les auteurs montrent que la fermentation lactique du sucre par

les bactéries lactiques et en particulier par les « bacilles Delbrücki » se fait sous l'influence d'une enzyme sécrétée par ces bacilles. Ils nomment cette enzyme *zymase des bactéries lactiques*.

Les bacilles de Delbrücki ont été isolés par centrifugation de leur bouillon de culture, séchés sur assiettes poreuses, laissés en contact 10 à 15 min. avec l'acétone, puis lavés plusieurs fois à l'éther. La préparation obtenue est une poudre jaune grisâtre, et ne renferme plus de cellules vivantes. Mise à digérer, à la température de 43°, avec une solution sucrée additionnée de CO^3Ca et de toluène, elle provoque la formation d'acide lactique (le toluène rend le mélange aseptique). L'extrait liquide obtenu par expression des bactéries lactiques ne réalise pas la fermentation lactique; tandis que le résidu, lavé à l'acétone, réalise cette fermentation. Ceci montre que l'enzyme lactique est insoluble, ou bien qu'il est impossible d'extraire par expression une quantité suffisante du contenu des cellules. Les recherches, effectuées avec le sucre de canne et avec le maltose, ont donné l'acide lactif inactif.

P. CARRÉ.

Sur la fermentation acétique; Ednard BUCHNER et Rufus GAUNT (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 349, p. 140-184; 9.1906). — Il résulte de ces recherches que l'action oxydante des bactéries acétiques est due à une enzyme, que les auteurs nomment *oxydase de l'alcool*. Les bactéries acétiques, soumises à un traitement analogue à celui qui vient d'être indiqué pour les bactéries lactiques (voir plus haut), se comportent d'une manière analogue. L'activité oxydante des préparations obtenues dépend en outre des conditions d'existence des bactéries; c'est ainsi que les bactéries acétiques de la bière non additionnée de houblon fournissent une préparation active, tandis que la préparation obtenue avec les bactéries acétiques de la bière au houblon est à peu près inactive. La présence d'une oxydase dans ces préparations est en outre démontrée par le pouvoir qu'elles possèdent d'absorber l'oxygène (en faible quantité, il est vrai), et par l'oxydation de l'alcool propylique en acide propionique, au contact de l'air.

Afin de bien démontrer le pouvoir antiseptique du toluène vis-à-vis des bactéries acétiques, les auteurs réalisent quelques fermentations acétiques avec et sans addition de toluène; les résultats montrent nettement l'efficacité de ce dernier. Le pouvoir oxydant des bactéries en présence du toluène est plus élevé que le pouvoir oxydant des préparations faites avec ces bactéries ainsi

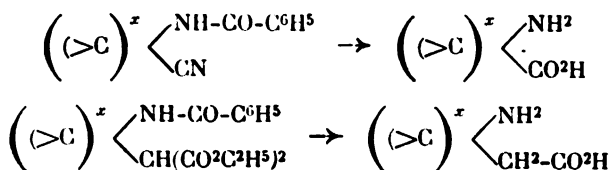
qu'il a été indiqué ; il est donc probable que l'oxydase est partiellement altérée pendant le traitement effectué. Ces préparations renferment 0,08 0/0 de fer (3 0/0 dans les cendres) ; les auteurs se demandent si leur pouvoir oxydant est en relation avec la présence de ce métal.

Le liquide obtenu par expression des bactéries ne possède aucun pouvoir oxydant sur l'alcool en présence de l'air. P. CARRÉ.

Rectification ; O. KUHLING (*D. ch. G.*, t. 40, p. 757 ; 23.2. 1907). — Note rectificative à propos de la communication de l'auteur sur l'électrolyse du glyocolle (*Bull.* (3), t. 34, p. 1293).

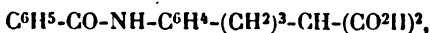
C. MARIE.

Synthèse des acides aminés à partir des imines cycliques ; J. von BRAUN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1834-1846 ; 6.1907). — Les imines cycliques sont d'abord transformées en amides chlorées, de la forme $(>C)^x \begin{smallmatrix} \text{NH-CO-C}^6\text{H}^5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ (Schotten, *Bull.* (2), t. 40, p. 343 ; (3), t. 1, p. 135) ; ces dernières sont condensées avec le cyanure de potassium ou le malonate d'éthyle sodé et la saponification des produits de condensation conduit aux acides aminés.



La *leucine* ϵ , $\text{NH}^2\text{-(CH}^2\text{)}^5\text{-CO}^2\text{H}$, a été préparée au moyen de la benzoyl- ϵ -chloramylamine $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-NH-(CH}^2\text{)}^5\text{-Cl}$, obtenue elle-même à partir de la pipéridine. Le nitrile benzoylaminocaproïque fond à 95° ; saponifié par HCl concentré à 160-170°, il fournit la *leucine* ϵ , crist. blancs fus. à 202-203° ; dér. *benzène-sulfoné* $\text{C}^6\text{H}^5\text{-SO}^2\text{-NH-(CH}^2\text{)}^5\text{-CO}^2\text{H}$, longues aig. transparentes fus. à 122°. — Si, dans la condensation précédente, on remplace le KCN par le malonate d'éthyle sodé, on obtient tout d'abord, sous la forme d'huile, le dér. $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-NH-(CH}^2\text{)}^5\text{-CH-(CO}^2\text{C}^2\text{H}^5\text{)}_2$, dont la saponification fournit l'*acide* δ -*aminoheptylique* $\text{NH}^2\text{-(CH}^2\text{)}^6\text{-CO}^2\text{H}$, fus. à 186-187° ; dér. *benzène-sulfoné*, crist. blancs fus. à 80°. Chauffé, il donne une substance $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{NO}$, faiblement basique, se déposant de sa solution dans l'aniline sous la forme d'une poudre grise fus. à 221°, très peu soluble dans les solvants usuels (Ma-

nasse donne 213° pour $(\text{CH}_3)_6 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ | \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$. — L'acide δ -o-aminophénylvalérique $\text{NH}_2\text{-C}^6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO}_2\text{H}$ a été obtenu à partir de la tétrahydroquinoléine ; celle-ci est d'abord transformée en o.-chloropropylbenzanilide, laquelle traitée par NaI fournit l'o- γ -iodopropylbenzanilide $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO-C}^6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{I}$, crist. fus. à 112-113° ; celle-ci est condensée avec l'éther malonique sodé. Après saponification par HCl concentré, on obtient l'acide δ -o-aminophénylvalérique ; crist. dans l'alcool dilué, il fond à 59-61° ; dérivé benzoylé, fus. à 127° ; la saponification par les alcalis conduit à l'acide benzoyl-o-aminophénylpropylmalonique



lequel perd CO_2 sous l'action de la chaleur pour donner un résidu qu'il suffit de traiter par l'eau chaude pour laisser l'acide aminophénylvalérique insoluble. — L'o- γ -iodopropylbenzanilide, condensée avec KCN, fournit le nitrile de l'acide benzoylaminophénylbutyrique, crist. dans CH_4O en aig. fus. à 128°. Saponifié par HCl à 120-125°, il fournit la lactame $\text{NH-C}^6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CO}$, homo-

logue de l'hydrocarbostyryle, crist. dans l'alcool dilué en aig. fus. à 139-140° ; chlorhydrate fus. à 201° ; chloroplatinate brunissant à 185°, fondu à 208°. L'acide o-aminophénylbutyrique n'a pu être isolé qu'à l'état de sel ; benzoylé en solution aqueuse, il donne l'acide benzoylaminophénylbutyrique, crist. blancs fus. à 156° ; éther éthylique $\text{NH}_2\text{.C}^6\text{H}_4\text{.(CH}_2\text{)}_3\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, huile incolore dist. à 191° sous 10 mm. ; dérivé benzoylé, lamelles fus. à 97°. P. CARRÉ.

Actions du chlore sur l'acide acétylène-dicarbonique, du chlore et du brome sur l'acétylène-dicarbonate de Na ; Walther BERGAU (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 348, p. 341-346 ; 1906). — L'auteur montre que les halogènes ne donnent pas la réaction normale d'addition avec l'acide acétylène-dicarbonique ou avec son sel neutre de Na. Dans le cas de l'action du brome sur l'acétylène-dicarbonate de Na, il a mis en évidence la formation d'acide dibromofumarique. Dans les autres cas, les produits formés n'ont pas été déterminés.

P. CARRÉ.

Sur les produits intermédiaires dans les réactions chimiques ; Julius TAFEL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3318-3321 ; 20 6.07). — La communication précédente sert de base à une critique d'un

travail récent de A. Wohl (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2291) sur les acides oxyfumarique et oxymaléique; ces considérations, assez vagues d'ailleurs, ne peuvent être résumées. C. MARIE.

Contribution à l'étude des acides gras halogénés ; W. LOSSEN (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 348, p. 261-340; 7.1906). — **ACIDE MONOBROMOSUCCINIQUE** (en collaboration avec E. MENDTHAL). — Les auteurs étudient la vitesse de décomposition de l'acide monobromosuccinique par l'eau, puis par 1, 2 et 3 molécules de soude. Cette décomposition a toujours fourni de l'acide fumarique, et jamais d'acide maléique; elle est accélérée par la présence de la soude. Ces résultats ne sont pas en accord avec la constitution attribuée par Wislicenus au sel monosodique de l'acide monobromosuccinique.

ACIDE TRIBROMOSUCCINIQUE (en collaboration avec Walter BERGAU). — L'acide tribromosuccinique se prépare en traitant la solution aqueuse de l'acide bromomaléique par le brome. 27 gr. d'acide bromomaléique, dissous dans 15 cc. d'eau sont additionnés de 9 cc. de brome, puis agités pendant 2 heures. Ensuite on dilue avec 5 cc. d'eau, on sature par HCl gazeux, on chasse l'excès de brome par un courant d'air, puis on sature à nouveau par HCl. La bouillie cristalline obtenue est séchée sur des assiettes poreuses; par cristallisat. dans un mélange d'éther et de benzène, il se dépose d'abord de l'acide bromofumarique; la solution restante, additionnée de ligroïne, abandonne l'acide tribromosuccinique. Cet acide crist. en tables quadrat. fus. à 136°, sol. dans l'eau, l'alcool, l'éther, peu sol. dans C⁶H⁶. Le sel d'aniline, C⁶H³Br³O⁴(C⁶H⁷N)², forme des crist. microscop. peu sol. dans l'eau. Il est décomposé par l'eau avec formation d'acide dibromo-acrylique, CO² et HBr. Traité par 3 ou 4 mol. KOH, il fournit le dibromomaléate de K. Traité par NH³ en solution dans l'alcool absolu, il fournit le dibromomaléate d'Am; avec la solution aqueuse de NH³, il fournit le monobromofumarate d'Am. Par ébullition de sa solution benzénique, il fournit l'acide dibromomaléique; résultat contradictoire avec les prévisions de Wislicenus.

ACIDE MONOCHLOROMALÉIQUE (en collaboration avec Walther SCHOICH et Max NIEHRENHEIM). — L'acide monochloromaléique a été préparé en laissant quelques heures en contact 40 gr. d'acide fumarique saturé par la soude et dissous dans 500 cc. d'eau, avec 4 lit. d'eau de chlore renfermant 24^{gr},6 de chlore. On obtient le même acide chloromaléique en partant de l'acide maléique.

L'*acide monochloromalique*, $C^4H^5ClO^5$, crist. dans un mélange d'éther et de chloroforme en cristaux monocliniques, probablement hémédriques, fus. à 143° , sol. dans H^2O , alcool, éther, insol. C^6H^6 , $CHCl^3$, éther de pétrole; *sel de sodium*, $C^4H^4ClO^5Na$; *sel de baryum*, $C^4H^3ClO^5Ba + 3H^2O$, peu soluble; *sel de plomb*, $C^4H^3ClO^5Pb + 2H^2O$, insoluble; *sels d'argent*, $C^4H^3ClO^5Ag^2$, précipité insoluble. *Ether diméthylque*, $C^4H^3ClO^5(CH^3)^2$, liquide huileux. Par distillation sèche, ou par ébullition avec HCl concentré, l'acide chloromalique fournit l'acide chloromaléique. Réduit par le Zn , il fournit l'acide malique dont le *sel de Ca* cristallise avec $2\frac{1}{2} H^2O$. La décomposition de l'acide chloromalique ou de ses sels par l'eau bouillante fournit HCl , CO^2 , de l'aldéhyde et des acides tartriques (92 0/0 de racémique et 8 0/0 d'inactif dans le cas de l'acide; 86 0/0 de racémique et 14 0/0 d'inactif, dans le cas du sel neutre; 90 0/0 de racémique et 10 0/0 d'inactif dans le cas du sel acide).

ACIDE MONOBROMOMALIQUE (en collaboration avec HANS DUECK et MAX LÉOPOLD). — On expose 3 jours au soleil: 29° , 73 d'acide fumarique dissous dans 500 cc. d'eau à l'état de sel de Na , additionné de 41 gr. de brome dissous dans 3^{lit} , 5 d'eau. On obtient le même acide bromomalique à partir de l'acide maléique. L'*acide monobromomalique*, $C^4H^5BrO^5$, crist. dans un mélange d'éther et $CHCl^3$ en crist. monocliniques fus. à 132° (Léopold), 134° (Dueck), sol. dans H^2O , alcool, éther; insol. dans $CHCl^3$, C^6H^6 , éther de pétrole. *Sels*, $C^4H^4BrO^5Na$; $C^4H^3BrO^5Ba + 3H^2O$, insol. H^2O ; $C^4H^3BrO^5Pb$, insoluble; $C^4H^3BrO^5Ag$, insoluble. A la distillation sèche et à la décomposition par l'eau, il se comporte comme l'acide chloromalique. Il peut former un *hydrate*, $C^4H^5BrO^5 + H^2O$, crist. monocliniques fus. à $63-65^\circ$. Les auteurs n'ont jamais trouvé de différences chimiques entre les acides bromomaléiques provenant de diverses préparations, il est donc probable que les variétés de cet acide décrites par Kékulé (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 1, p. 360) n'existent pas.

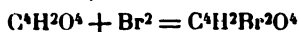
ACIDE FUMARYLGLYCIDIQUE (en collaboration avec SCHÖRK, NIEHRENHEIM et DUECK). — On le prépare en abandonnant à la température ordinaire une solution aqueuse à 10 0/0 d'acide chloro- ou bromomaléique avec 3 mol. de soude, jusqu'à ce que tout le chlore soit à l'état de $NaCl$. L'acide est isolé par l'intermédiaire de son sel de Ba . L'*acide fumarylglycidique* $\begin{array}{c} \text{CH-CO}^2H \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \quad \quad O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH-CO}^2H \end{array}$, crist.

dans l'éther acétique en prismes fus. à 203° , sol. dans l'eau, l'alcool et l'éther acétique, peu sol. dans l'éther, insol. CHCl_3 . *Sels*, $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^5\text{Na} + \text{H}^2\text{O}$, crist. tabulaires allongés; $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^5\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$, croûtes cristall. solubles dans H^2O ; $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^5\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$, insol. dans H^2O ; $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^5\text{Pb} + 2\text{H}^2\text{O}$, insol.; $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^5\text{Ag}^2$, insoluble, détone sous l'act. de la chaleur. *Ether diméthyl.*, $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^5(\text{CH}^3)^2$, crist. dans l'éther en fines aig. fus. à 73° . *Ether diphénylique*, $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^5(\text{C}^6\text{H}^5)^2$, crist. dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, fus. à 133° . Le *chlorure d'acide*, $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^5\text{Cl}^2$, crist. dans l'éther de pétrole, fond à 53° ; il distille à $90-93^{\circ}$ sous 40 mm. L'*amide* $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^5(\text{NH}^2)^2$ est une poudre cristalline fus. à 225° . L'acide fumarylglycidique est décomposé par l'eau bouillante avec formation de CO^2 , d'aldéhyde, et d'acides tartriques racémique et inactif. Traité par HCl et HBr concentrés, il régénère les acides chloro- et bromomaliques. Il paraît fixer NH^3 pour donner l'*acide aminomalique* $\text{C}^3\text{H}^2(\text{OH}.\text{NH}^2)(\text{CO}^2\text{H})^2 + \text{H}^2\text{O}$, dont le *sel neutre de baryum* cristallise avec $4\text{H}^2\text{O}$, et le *sel acide d'Am* avec H^2O .

ACIDES BROMOFUMARIQUE ET BROMOMALÉIQUE (en collaboration avec **E. MENDTHAL**). — L'acide bromofumarique est décomposé par l'eau ou par les alcalis plus rapidement que l'acide bromomaléique; la vitesse de décomposition augmente avec la proportion d'alcali. La décomposition par l'eau fournit CO^2 , de l'aldéhyde et de l'acide propiolique, mais pas d'acide acétylène-dicarbonique. La décomposition par un excès d'alcali fournit surtout de l'acide acétylènedicarbonique dont une partie est décomposée avec formation d'acide propiolique. Les auteurs examinent ensuite s'il est possible de concilier ces faits avec les formules de Wislicenus; ils concluent négativement. La réduction de l'acide bromomaléique par l'amalgame de sodium fournit les acides fumarique et succinique. Les acides bromofumarique et bromomaléique traités par le Zn fournissent les acides fumarique et succinique.

ACIDE ACÉTYLÈNE-DICARBONIQUE (en collaboration avec **Adolf TREIBICH**). — L'acide acétylène-dicarbonique a été préparé en décomposant l'acide dibromosuccinique par la potasse alcoolique. Les auteurs reprennent le travail de Wislicenus sur l'addition du brome à l'acide acétylène-dicarbonique. Ils trouvent que l'action d'une moléc. de brome sur l'acide acétylène-dicarbonique, en présence d'un peu d'eau, fournit surtout de l'acide dibromofumarique à côté d'une faible quantité d'acide dibromomaléique. L'acide acétylène-dicarbonique est faiblement oxydé par MnO^4K en CO^2 et acide oxalique.

L'action du brome sur la solution diluée d'acide acétylène-dicarbonique peut se représenter par les équations suivantes :



Il se forme plus d'acide dibromomaléique en solution diluée qu'en solution concentrée. Les auteurs terminent par un examen critique du travail de Michael sur ce sujet (*Bull.* (3), t. 10, p. 192) et reconnaissent que la plupart des objections faites par cet auteur à la théorie de Wislicenus sont fondées. P. CARRÉ.

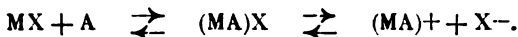
Sur les combinaisons de la thio-urée et des sels de cuivre ; KOHLSCHUTTER et BRITTLEBANK (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 349, p. 232-268 ; 9.1906). — La solution du sel $[Cu(SCN^2H^3)^3]Cl$ fournit à l'électrolyse du cuivre et de la thio-urée dans le rapport 1 : 3, ce qui confirme l'existence du complexe $(CuThi^3)^+$ monovalent. La conductibilité moléculaire croît d'une façon anormale avec la dilution par suite de la dissociation $(CuThi^3)Cl \rightleftharpoons (CuThi^3)Cl + Thi$, et non par suite d'une hydrolyse partielle avec séparation de HCl ; en effet, l'addition de thio-urée à la solution diminue l'effet de la dilution. L'ion $(CuThi^3)$ peut fixer de l'eau et donner des sels de forme $(CuThi^3H^2O)Cl$; $(CuThi^3 + H^2O \rightleftharpoons CuThi^3.H^2O + Thi)$. L'oxalate décrit par Kohlschütter (*Bull.* (3), t. 30, p. 1165 ; 1903) a pour formule : $Cu(CSN^2H^3)^3C^2O^4H + H^2O$.

L'addition de sels alcalins à la solution des sels du complexe $(CuThi^3)$ précipite un mélange de sels des complexes $(CuThi^3)$ et $(CuThi^3H^2O)$, ce qui montre l'existence de ces deux ions dans la solution. La cryoscopie des sels $(CuThi^3H^2O)X$ indique une dissociation plus faible que la conductibilité électrique, parce que la partie non dissociée peut former des produits de polymérisation. Il a été préparé les sulfates $(CuThi^3)(CuThi^3.H^2O)SO^4 + H^2O$ et $(CuThi^3)SO^4H$, l'oxalate $(CuThi^3H^2O) \frac{C^2O^4}{2}$; un perchlorate, combiné au chlorure, $CuThi^3Cl, 2(CuThi^3H^2O)ClO^4$.

Les sels de cuivre forment très probablement des produits d'addition à plus haute teneur en thio-urée, car la thio-urée est plus soluble dans une solution du sel $(CuThi^3)Cl$ que dans l'eau ; mais ces combinaisons ne peuvent être isolées.

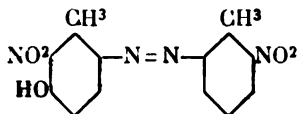
Le mode d'association des radicaux $(CuThi^3)$, $(CuThi^3Cl)$ et

($\text{CuThi}^3\text{H}^3\text{O}$) avec les radicaux acides, dans un mélange de plusieurs sels, dépend à la fois des affinités chimiques et électriques de ces radicaux. C'est ainsi que, par l'addition de KCl au nitrate ($\text{CuThi}^3\text{H}^3\text{O}$). NO^3 , il se forme le chlorure (CuThi^3Cl), ainsi que le montre la mesure des conductibilités; avec (CuThi^3Cl) + KI , il se forme CuThi^3I , combiné avec CuThi^3Cl . D'une manière générale :

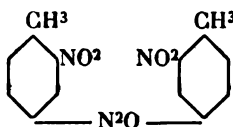


Les auteurs confirment que l'addition d'une solution saturée de KCl à un volume égal d'une solution (10 gr. dans 250 cc.) de CuThi^3Cl fournit un précipité de CuThi^3Cl , ainsi que l'avait indiqué Kohlschütter. Le composé (CuThi^3Cl), agité avec l'eau, fournit le dérivé (CuThiCl); ce dernier se forme encore par addition de HCl concentré au sel (CuThi^3Cl); on obtient alors des aig. de composition $\text{Cu}(\text{SCN}^3\text{H}^3)\text{Cl} + 1/2 \text{H}^3\text{O}$; en solution chlorhydrique, il absorbe l'oxyde de carbone. Les auteurs terminent par des considérations générales sur la constitution du composé CuThiCl , pour laquelle Kohlschütter a proposé ($\text{CuThi}^3\text{H}^3\text{O}$).(CuCl^3), mais qui ne leur paraît pas suffisamment démontrée. P. CARRÉ.

Réduction partielle des dinitro-2.6 et 2.4-toluènes par voie électrochimique (2^e communication sur la réduction partielle électrochimique des di- et -polynitrés); K. BRAND et H. ZOLLER (*D. eh. G.*, t. 40, p. 3324-3340; 20-6-07). — En solution faiblement alcaline, le dinitro-2.6-toluène sur cathode Hg donne le *dinitro-2.2'-azoxy-6.6'-toluène* que SO^3H^3 transpose en *dinitro-2.2'-oxy-3-azo-6.6'-toluène*



Avec le dinitro-2.4-toluène la réduction est moins nette; on obtient seulement le *dinitro-2.2'-azoxy-4.4'-toluène*

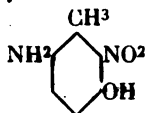


alors qu'en solution acide c'est l'azoxy. en ortho qui se forme.

En solution chlorhydrique + CuCl^3 , le dinitro-2.6-toluène donne

la *nitro-6-o-toluidine* et le dinitro-2.4-toluène, la *nitro-2-p-toluidine* (la réduction par $\text{HCl} + \text{Sn}$ donne la *nitro-4-o-toluidine*).

En solution faiblement acétique, le dinitro-2.6-toluène donne la *nitro-6-o-tolylhydroxylamine* que l'oxydation ($\text{F}^{\text{e}}\text{Cl}_6$) transforme en *nitro-2-nitroso-6-toluène* et que SO^4H^2 transforme en *nitro-2-amino-6-m-crésol*, f. 201°.



Traitée par HCl concentré, l'hydroxylamine fournit surtout la *nitro-6-chloro-5-o-toluidine* que l'enlèvement de NH^2 transforme en *nitro-2-chloro-3-toluène*.

Le dinitro-2.4-toluène en solution presque neutre fournit la *nitro-2-p-tolylhydroxylamine* que le sulfhydrate transforme en *nitro-2-p-toluidine*, f. 78° (acétylé, f. 144°); HCl conc. transforme la *nitro-2-p-tolylhydroxylamine* en *nitro-2-chloro-3-p-toluidine*, f. 63° accompagnée de la *nitro-2-chloro-5-p-toluidine*, f. 131°, de Claus et Davidson.

La *nitro-2-chloro-3-p-toluidine* fournit le *nitro-2-chloro-3-toluène*.

On trouvera au mémoire les conditions expérimentales précises correspondant à chacune de ces réductions; ci-dessous nous donnerons les rendements obtenus et les constantes des corps décrits.

A. Réduction en solution alcaline. — *Dinitro-2.2-azoxy-6.6'-toluène*. Aig. jaunes f. 187°, peu sol. alc. ou éth. acétique, sol. C^6H^6 ou ac. formique. Rend. 90-95 0/0.

Dinitro-2.2'-oxy-3-azo-6.6'-toluène. Fines aig. jaunes f. 222°, sol. alc., C^6H^6 + Eth. pétrole. Dérivé acétylé f. 161°.

Dinitro-2.2-azoxy-4.4'-toluène. — Fines aig. jaune clair f. 164°, peu sol. à froid, alc. ou ac. formique, facilement sol. à chaud ac. formique ou éther acétique.

B. Réduction en solution fortement acide. — *Nitro-2-o-toluidine*, f. 91°, 5. Dérivé benzoylé f. 167°, 5.

Nitro-2-p-toluidine, f. 78°. Dérivé acétylé f. 144°.

C. Réduction en solution presque neutre. — *Nitro-2-p-tolylhydroxylamine* (rend. 50-60 0/0). Crist. jaunes brillants f. 115°, sol. alc., acétone et éther, insol. eau, éther de pétrole et C^6H^6 à froid. Donne par Fe^3Cl_6 le *nitro-2-nitroso-6-toluène*, fines aig. blanches f. 117°; par SO^4H^2 , le *nitro-2-amino-6-m-crésol*, aig. rouge brun f. 201°, sol. alc., et par HCl , la *nitro-6-chloro-5-o-toluidine*, aig. jaunes f. 96°.

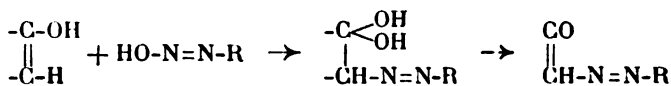
Ce dernier corps par diazotation fournit le *nitro-2-chloro-3-toluène* que MnO^4K transforme en *ac. nitro-2-chloro-3-benzoïque*, f. 235°.

Nitro-2-p-tolylhydroxylamine. — Crist. jaunes f. 99°; Fe^3Cl^6 transforme en *nitro-2-nitroso-4-toluène*, f. 87°, et HCl en *nitro-2-chloro-3-p-toluidine*, f. 63° (acétylé f. 123°). L'eau-mère de ce sel retient une certaine quantité de la *nitro-2-chloro-5-p-toluidine*, f. 131°, qui a été transformé en *nitro-2-chloro-5-toluène*, puis en *ac. nitro-2-chloro-5-benzoïque*, f. 138-140°. C. MARIE.

Note sur la réduction électrochimique de l'o-nitro-acétanilide; K. BRAND et Ed. STOHR (*D. ch. G.*, t. 40, p. 384; 26.1.1907). — Simple remarque sur une communication antérieure.

C. MARIE.

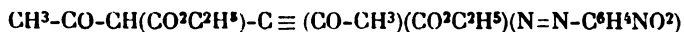
Action des diazoïques sur les desmotropes céto-énoliques; Otto DIMROTH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2404-2411; 7.1907). — Les diazoïques réagissent sur la forme énolique et sont sans action sur la forme cétonique. Cette réaction permet de déterminer la constitution de certaines substances pour lesquelles on hésite entre la forme cétonique et la forme énolique. C'est ainsi que l'éther benzène-azo-diacétylsuccinique de Bülow (*Bull.* (3), t. 24, p. 175; t. 26, p. 723; 1900) doit être représenté par la formule cétonique et non par la formule énolique, car il ne peut réagir sur les diazoïques. Parmi les divers processus que l'on peut imaginer de la réaction des diazoïques sur les corps de forme énolique, le plus vraisemblable est le suivant :



Les corps suivants ont été préparés en faisant réagir sur différentes substances l'hydrate du p-nitro-antidiazobenzène en solution alcoolique à 0°.

L'éther *p-nitrobenzène-azomésitylcéto-oxalique* crist. dans l'alcool en prismes orangés fus. à 134°. — Le *p-nitrobenzène-azo-acétyldibenzoylméthane* ($\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}$)² = $\text{C}-(\text{CO}-\text{CH}^3)-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^5\text{NO}^2$ crist. dans l'éther en aig. orangées fus. à 110°5; l'action de l'éthylate de Na ou de l'ammoniaque en solution alcoolique en sépare le radical acétyle pour donner le *p-nitrobenzène-azodibenzoylméthane*, lamelles jaunes fus. à 173°. Par ébullition de sa solution alcoolique, le p-nitrobenzène-azo-acétyldibenzoylméthane fournit

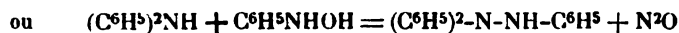
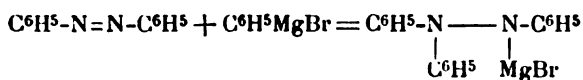
un isomère fus. à 201°, de même grandeur moléculaire. — Le *p*-nitrobenzène-azodiacétylsuccinate d'éthyle



se dépose de sa solut. alcoolique en cristaux jaunes fus. à 153°.

P. CARRÉ.

Sur la triphénylhydrazine ; M. BUSCH et Richard HOBEIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2099-2102 ; 6.1907). — La triphénylhydrazine a été obtenue en faisant réagir une solution étherée de bromure de phénylmagnésium sur la phénylhydroxylamine. Cette réaction peut être interprétée de diverses façons, suivant que l'on admet la formation intermédiaire d'azobenzène ou de diphenylamine :



Les auteurs regardent ce dernier processus comme le plus vraisemblable.

La triphénylhydrazine crist. dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole en grosses aig. incolores, brunissant à 139°, fondues à 142°, facilement solubles dans les alcools méthyl. et éthyliques ; dérivé nitrosé $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{NH-N(NO)-C}^6\text{H}^5$, aig. brun rouge fus. à 115°. Traitée par HCl en solution alcoolique, elle se transpose en *N*-phénylbenzidine $\text{NH}^2\text{-C}^6\text{H}^4\text{-C}^6\text{H}^4\text{-NH-C}^6\text{H}^5$, crist. fus. à 136-137°.

La réaction du phénylbromure de magnésium sur la *p*-chlorophénylhydroxylamine n'a pas fourni de triphénylhydrazine chlorée ; après décomposition par un acide dilué, on trouve du *p*-dichloroazobenzène, fus. à 184°.

P. CARRÉ

Sur la condensation de l'éther acétylacétique avec la phénylurée ; Walther KIESSLING (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 349, p. 299-323 ; 9.1906). — Behrend (*Bull. Soc. chim.* (2), t. 47, p. 196 ; 1887), par condensation de la phénylurée avec l'éther acétylacétique, à 140°, obtint une huile dont la composition $\text{C}^{13}\text{H}^{16}\text{N}^2\text{O}^3$ correspondait à celle de l'éther phényluraminocrotonique, mais dont les propriétés étaient différentes.

La détermination du poids moléculaire de cette substance, sa décomposition par HCl qui fournit NH^3 , CO^2 , $(\text{CH}^3)^2\text{CO}$ et du phényluréthane, ainsi que la séparation de phényluréthane par

refroidissement, montrent que ce doit être un mélange ou une combinaison très instable de 2 mol. de phényluréthane et de 1 mol. d'un composé de formule $C^8H^{10}N^2O^3$. — La réaction de la phénylhydrazine sur l'huile $C^{13}H^{16}N^2O^3$ fournit de la bisméthylphénylpyrazolone, ce qui indique dans le composé $C^8H^{10}N^2O^3$, la présence d'un groupement $(CH^3-C=C-CO)^2$; on pourrait l'envisager comme étant l'amide $(CH^3-C=C-CONH^2)^2$, ce qui permettrait en même

temps de se rendre compte de la décomposition ci-dessus avec formation de CO^2 , NH^3 et $(CH^3)^2CO$. L'hydroxylamine a fourni une huile brune qui n'a pu être purifiée. L'isocyanate de phényle a fourni l'anile de l'éther imino-acétylmalonique. L'ammoniaque, à 150-170°, a donné une faible quantité d'une substance crist. en aig. fus. à 134-135°.

Les essais tentés pour obtenir le corps $C^8H^{10}N^2O^3$ n'ont pas réussi.

La condensation de l'éther acétylacétique avec la monométhylurée fournit une huile dont la composition centésimale se rapproche plus de celle de l'éther méthylaminocrotonique, $C^7H^{12}NO^2$, que du composé $C^8H^{10}N^2O^3$.

Un essai de dédoublement de l'éther uraminocrotonique en uréthane et $C^8H^{10}N^2O^3$ n'a donné aucun de ces composés; il se forme une substance fusible au-dessus de 200°.

Une étude semblable faite sur le composé $C^{16}H^{22}N^2O^4$, obtenu par Behrend dans la condensation de l'éther acétylacétique avec la diphenylurée, montre que cette substance doit être constituée par un mélange de 2 mol. de diphenyluréthane, avec 1 mol. d'un corps dont la composition probable est $C^{20}H^{28}N^2O^3$.

P. CARRÉ.

Sur la phénylation des phénols; Fritz ULLMANN et Paul SPONAGEL (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 350, p. 83-107; 10.1906). — Un certain nombre d'éthers phénoliques ont été préparés par l'action des dérivés halogénés dans le noyau sur le phénate de potassium en présence d'une faible quantité de cuivre pulvérulent.

L'oxyde de phényle a été préparé avec un rend. de 25 0/0 en chauffant à 180-200°, 11^{gr},8 de phénol transformés en sel de K, avec 11^{gr},3 de chlorobenzène et 0^{gr},1 de cuivre pulvérulent; avec le bromobenzène le rend. atteint 82,4 0/0; avec l'iodobenzène le rend. est de 78,2 0/0, à 150°. — Par l'action du bromobenzène ou d'autres bromures aromatiques sur divers phénates alcalins il a été préparé: L'oxyde d'*o*-tolyle et de phényle, $C^8H^4(CH^3).O.C^6H^5$,

aig. fus. à $21^{\circ},5-22^{\circ}$, distillant à 267° sous 738 mm.; l'oxyde de *m. tolyle et de phényle*, huile incolore distill. à $274^{\circ},5$ sous 738 mm.; l'oxyde de *p. tolyle et de phényle*, huile incolore distill. à $277-278^{\circ}$ sous 745^{mm},5. — L'oxyde de *thymyle et de phényle*, $C^6H^3(CH_3)_1(C^6H^7)_4.O_3.C^6H^5$, est une huile incolore dist. à 176° sous 25 mm.; 297° sous 766 mm., $D_{10}=1,0113$. — L'oxyde d'*α-naphtyle et de phényle*, $C^{10}H^7.O.C^6H^5$, forme des prismes fus. à 54° , dist. à $349^{\circ},5$ sous 753 mm.; il a été préparé avec le phénol et l'*α*-bromonaphtolène, et avec l'*α*-naphtol et le bromobenzène. — L'oxyde de *β-naphtyle et de phényle* crist. en aig. incolores fus. à 45° , dist. à $333^{\circ},5$ sous 753 mm. — L'oxyde d'*α,α'-dinaphtyle* $C^{10}H^7.O.C^{10}H^7$ crist. dans un mélange d'éther et d'alcool en lamelles fus. à $109^{\circ},5$; il dist. à $280-283^{\circ}$ sous 23 mm. — L'oxyde d'*α,β-dinaphtyle* fond à 81° et dist. à 264° sous 15 mm.; son *picrate*, $C^{20}H^{14}O + 2C^6H^3N^3O^7$, crist. dans l'éther en aig. jaune orangé, fus. à $121-122^{\circ}$. — L'éther *diphénylique de la pyrocatechine*, $C^6H^4=(O.C^6H^5)_2$, obtenu avec l'*o*-dibromobenzène et le phénate de K, crist. dans l'alcool en prismes fus. à 93° . — L'éther *diphénylique de la résorcine*, crist. dans l'acide acétique en prismes fus. à $64^{\circ},5$. — L'éther *diphénylique de l'hydroquinone*, fond à 77° , et dist. à $371-372^{\circ}$ sous 720 mm. — L'éther *o-dicrésylique de l'hydroquinone*, $C^6H^4=(O.C^6H^4CH_3)_2$, crist. dans l'alcool en lamelles incolores fus. à 51° , dist. à 243° sous 18 mm. — L'éther *m-dicrésylique de l'hydroquinone*, fond à 57° et dist. à 253° sous 23 mm. — L'éther *p-dicrésylique de l'hydroquinone*, crist. en lamelles fus. à $102-103^{\circ}$, dist. entre $220-240^{\circ}$ sous 20 mm. — L'oxyde de l'oxyde de phényle, $C^6H^5.O.C^6H^4.O.C^6H^4.O.C^6H^5$, (oxyde de phényle p-dibromé + 2 phénate de K), crist. dans l'alcool en lamelles fus. à 111° . — L'éther *triphénylique de la phloroglucine*, $C^6H^3(OC^6H^5)_{1,3,5}$, crist. dans l'éther en prismes fus. à 112° , dist. à $290-293^{\circ}$ sous 20 mm. En chauffant le tétrabromo-1.2.4.6-benzène avec le phénate de K, on n'obtient que l'éther triphénylique de la phloroglucine, avec un rend. de 50 0/0. — L'oxyde de phényle et de *m-nitrophényle*, $C^6H^5.O_1C^6H^4NO_3$, est une huile jaune, dist. à $202-204^{\circ}$ sous 14 mm.; 337° sous 758 mm.; $D_{15}=1,2451$. — L'oxyde de phényle et de *m-aminophényle*, crist. dans un mélange de benzène et de ligroïne en prismes fus. à 37° , dist. à $190-191^{\circ}$ sous 14 mm. et à 315° à la pression atmosphérique; *chlorhydrate* fus. vers 189° ; *sulfate* fus. à $187-189^{\circ}$; *dérivé acétylé*, $C^{14}H^{13}O^2N$, fus. à 83° . — L'oxyde de phényle et de *m-aminophényle*, crist. dans un mélange de CS_2 et de ligroïne, fond à $83^{\circ},5$.

La phénylation de l'acide salicylique se fait avec un rend. de 21 0/0; la formation du salicylate de phényle a été mise en évidence par sa transformation en xanthone.

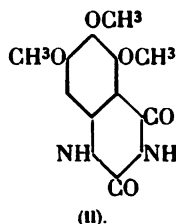
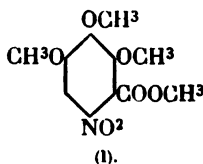
Lorsqu'on chauffe le bromobenzène avec la potasse alcoolique en présence du cuivre, à 150°, on obtient de faibles quantités d'oxyde de phényle et de phénol.

P. CARRÉ.

Sur un nouveau cas de migration d'alcoyle ; J. POLLAK et J. GOLDSTEIN (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 161-171 ; 30.1.1907).

— Voulant déterminer la constitution d'un nitrotriméthylpyrogallolcarbonate de méthyle, les auteurs ont soumis à la distillation sèche l'acide correspondant afin d'éliminer CO^2 et d'obtenir un triméthylnitropyrogallol connu. Cette réaction ne se fit point et, dans le distillat, on retrouva l'éther méthylique de l'acide mis en œuvre. Un méthyle s'était donc détaché d'un groupement OCH^3 pour se porter sur le carboxyle. On retrouva, d'ailleurs, dans les portions du distillat sol. dans les alcalis, du diméthylnitropyrogallol.

Pour déterminer la constitution de leur dérivé nitré (I), les auteurs le réduisirent. En chauffant ensuite le dérivé aminé avec de l'urée, on obtint la triméthoxybenzoylène-urée (II), ce qui prouvait la position ortho de NO^2 relativement au CO^2CH^3 .



Nitrotriméthylpyrogallolcarbonate de méthyle. 10 gr. d'éther triméthylpyrogallolcarbonique sont dissous dans 3 p. d'ac. acétique et additionnés de la qqté théorique de NO^3H ($d=1.4$). On fait bouillir qq. minutes, puis on verse dans l'eau après refroidissement. On crist. ensuite dans l'ac. acétique étendu. Aig. incol. f. à 74°. L'acide correspondant f. à 154°-155°. — **Diméthylnitropyrogallol.** Cristaux jaune clair f. à 112°-114°, sol. dans les alcalis en rouge orangé. — **Aminotriméthylpyrogallolcarbonate de méthyle.** S'obtient par réduction du dér. nitré à l'étain et HCl . F. à 93-98°. — **Triméthoxybenzoylène-urée.** On chauffe le comp. précédent avec de l'urée à 160-180°. F. à 261-264°.

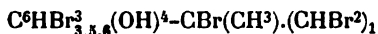
R. MARQUIS.

De l'action du brome et du chlore sur les phénols ; produits de substitution, pseudobromures et pseudochlorures ; Th. ZINCKE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 349, p. 67-82 3.1906). — Les deux pseudobromures obtenus antérieurement (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 613) par l'action du brome sur l'isopropylphénol et décrits comme hexabromure et pentabromure renfermant 4Br dans le noyau, n'en renferment en réalité que trois, ainsi qu'il résulte des propriétés de ces composés.

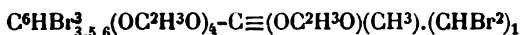
Le *pseudo-p-tribromo-isopropyltribromophénol* (hexabromure)



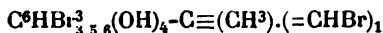
ou



se prépare en faisant réagir un léger excès de brome sur le tétrabromure déjà décrit ; il cristallise dans le C^6H^6 en tables ou en prismes incolores f. à 115-116°, décomp. à une température plus élevée, solubles dans l'éther, l'acétone, CHCl^3 , peu sol. dans l'acide acétique ; son *dérivé acétylé* cristallise dans l'acide acétique en prismes f. à 133-134°, il est facilement saponifié à froid et perd en même temps HBr pour donner le pentabromo-isopropylène-phénol. L'hexabromophénol en solution étherée, traité par l'acétate de Na, ou par addition d'eau à sa solution acétonique, fournit la *p.-dibromo-isopropylidènetribromoquinone* $\text{C}^6\text{HBr}_{3.5.6}^3 : \text{O}_4 : \text{C} : (\text{CH}^3).(\text{CHBr}^2)_1$, crist. dans l'éther en aig. jaunes, f. à 143-144°, solubles dans l'acétone, C^6H^6 , CHCl^3 ; elle fixe HBr pour régénérer l'hexabromure ; avec l'anhydride acétique, en présence de SO^4H^2 , elle fournit l'*acétate du dibromo acétoxy-p-isopropyltribromophénol*



crist. dans CH^4O en tables rhombiques, f. à 127°. — Le *p-dibromo-isopropylène-tribromophénol* $\text{C}^6\text{HBr}_{3.5.6}^3(\text{OH})_4 - \text{C} \equiv (\text{CH}^3).(\text{CHBr}^2)_1$ s'obtient en traitant le dérivé acétylé de l'hexabromophénol par un léger excès d'alcali à froid ; il crist. dans le C^6H^6 en prismes, f. à 143-144°, solubles dans l'acide acétique et l'alcool ; il fixe le brome pour former un *pseudobromure*, f. à 147-148°, non étudié ; son *dérivé acétylé* crist. dans l'acide acétique en aig. f. à 104-105°. — Le *p-bromo-isopropylène-tribromophénol*



se prépare en réduisant la pentabromoquinone ci-dessus par SnCl^2 à froid en solution acétique ; il cristallise dans le C^6H^6 en aig. incolores, f. à 98-99°, sol. dans l'alcool, l'éther, la ligroïne ;

avec le brome à froid, il régénère l'hexabromure; à 100°, il fournit un *heptabromure* $C^2H^3Br^7O$, f. à 182-183°. Son *dérivé acétylé* $C^6HBr^3_{3.3.6}(OC^2H^3O)_4.C \equiv (CH^3).(:CHBr)_1$ se forme quand on le traite par l'anhydride acétique en présence de SO^4H^2 ou encore par l'ébullition de l'hexabromure ou de la pentabromoquinone avec l'anhydride acétique; il crist. dans l'alcool en tables rhombiques, f. à 126°, facilement sol. dans l'acide acétique, peu sol. dans C^6H^6 et l'alcool à froid; saponifié par les alcalis à froid, il régénère le p.-bromo-isopropylènatribromophénol.

P. CARRÉ.

De l'action des amines tertiaires sur le pseudobromure du tétrachloro-p.-crésol; Th. ZINCKÉ et L. HUNKE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 349, p. 83-98; 8.1906). — Le produit d'addition que fournit le pseudobromure du tétrachloro-p.-crésol avec la pyridine se comporte différemment du produit d'addition, obtenu avec le dinitrochlorobenzène antérieurement décrit (*Bull.* (3), t. 34, p. 1539).

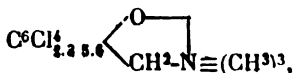
Le bromure de la tétrachloro-2.3.5.6-oxy-4-benzylpyridine $C^6Cl^4_{2.3.5.6}OH_4.CH^2-(NC^2H^3)-Br$ crist. dans l'acide acétique en lamelles se décomp. à 231°; en solution acétique, il forme avec le brome un *perbromure* et avec l'iode un *periodure*; son *chloroplatinate* $(C^{12}H^8Cl^4NO^2)^2PtCl^6$, est un précipité cristallin jaune.

Cette combinaison pyridique, chauffée pendant 8 heures à 130-140° avec 10 p. d'eau fournit l'*octochloro-p.-diphénolméthane* $C^6Cl^4_{2.3.5.6}(OH)_4.CH^2-C^6Cl^4_{2.3.5.6}(OH)_4$, crist. dans C^6H^6 en aig. incolores f. à 279°; dans la solution benzénique, on trouve un produit secondaire f. à 224°, renfermant 55,85 0/0 de Cl; son *dérivé acétylé* $C^{17}H^8Cl^8O^4$, crist. dans l'acide acétique en aig. f. à 257-258°.

L'octochloro-p.-diphénolméthane, traité par $NO^3H(D=1,4)$ en solution acétique à chaud, fournit la tétrachloro-p.-quinone; avec $NO^3H(D=1,5)$ à température plus basse, on obtient une *o.-quinone* $C^6Cl^3_{2.5.6}O^2_{1.2}.CH^2-C^6Cl^3_{2.5.6}O^2_{1.2}$, poudre cristalline rouge foncé, peu stable; traité par le brome, il fournit un *pseudobromure* f. à 261°, paraissant appartenir à la série du diphénolméthane; les analyses indiquent un mélange. L'octochloro-p.-diphénolméthane a encore été préparé en chauffant au bain-marie le tétrachlorotoluquinol ou l'alcool tétrachloro-p.-oxybenzylque avec 10 p. SO^4H^2 , en agitant le pseudobromure du tétrachloro-p.-crésol avec la soude à 5 0/0 et par l'action de l'acide sulfurique sur la tétrachlorométhylènequinone.

Le pseudobromure du tétrachloro-p.-crésol, en solution étherée,

fixe la triméthylamine pour donner la *bétaine de l'oxyde du tétrachlore-2.3.5.6-oxy-4-benzyltriméthylammonium*



poudre cristalline f. à 186° (décomp.), à peine soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, plus sol. dans l'acide acétique; par ébullition avec KOH alcoolique, elle fournit de la triméthylamine et l'éther éthylique de l'alcool tétrachloro-p.-oxybenzyle.

La diéthylaniline réagit d'une façon différente et fournit le *bromhydrate du tétrachloro-2.3.5.6-oxy-4-diéthylamino-4'-diphénylméthane* $\text{C}^6\text{Cl}_4^{1,2,3,6}(\text{OH})_4\text{-CH}_2\text{-C}^6\text{H}_4\text{-N}(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{HBr}$, crist. dans

l'acide acétique en aig. blanches f. à 257-258° en se décomposant, assez solubles dans l'alcool; traité par la soude, il donne la *base libre* $\text{C}^{17}\text{H}^{17}\text{Cl}^4\text{NO}$, crist. dans le C^6H_6 en crist. cubiques f. à 135°, sol. dans l'acide acétique, l'alcool, l'éther; *dérivé acétylé* $\text{C}^{19}\text{H}^{19}\text{Cl}^4\text{NO}^2$, crist. dans C^6H_6 en aig. f. à 120°. P. CARRÉ.

Sur le pseudochlorure du tétrachloro-p.-crésol; Th. ZINCKE et K. BOETTCHER, (Lieb. Ann. Chem., t. 349, p. 99-106; 8.1906).

— Le *pseudochlorure du p-tétrachlorocrésol* $\text{C}^6\text{HCl}_4^{1,2,3,6}\text{:O}_4(\text{CH}^2\text{Cl})_1$, ou $\text{C}^6\text{Cl}_4^{1,2,3,6}(\text{OH})_4\text{CH}^2\text{Cl}$, s'obtient par l'action de HCl sur l'alcool tétrachloro-p.-oxybenzyle à 100° ou de Cl sur le tétrachloro-p.-crésol à 150-180°; il crist. en aig. fus. à 145-146°, sol. dans l'éther, C^6H_6 , l'acide acétique. Ses propriétés sont analogues à celles du pseudobromure correspondant (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 32, p. 296; 1904). Son *dérivé acétylé* crist. dans C^6H_6 en aig. fus. à 118-119°. Porté à l'ébullition avec 10 p. NO^3H de $D=1,4$, il fournit le *tétrachloro-2.3.5.6-chlorométhylquinol* $\text{C}^6\text{Cl}_4=\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CH}^2\text{Cl})_1$, aig. incolores fus. à 137-138°, sol. dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique; *dérivé acétylé*, $\text{C}^9\text{H}^5\text{Cl}^5\text{O}^3$, fus. à 128°. — Le pseudochlorure traité par KCN fournit le *cyanure de tétrachloro-p.-oxybenzyle*, $\text{C}^6\text{Cl}_4(\text{OH})(\text{CH}^2\text{CN})$, crist. dans l'acide acétique dilué en lamelles fus. à 208-210°; *dérivé acétylé*, $\text{C}^{10}\text{H}^5\text{Cl}^4\text{NO}^2$, fus. à 140-142°; oxydé par NO^3H ($D=1,51$), il donne le *cyanure du tétrachloro-p.-oxybenzylquinol*, $\text{C}^6\text{Cl}_4\text{:O}(\text{OH})(\text{CH}^2\text{CN})$, crist. dans le benzène en aig. presque incolores fus. à 200-202° avec décomp.; *dérivé acétylé*, $\text{C}^{10}\text{H}^5\text{Cl}^4\text{NO}^2$, fus. à 168°. — Le cyanure de tétrachloro-p.-oxybenzyle, chauffé à 170-180° avec 80^4H^2 dilué (3 p. 80^4H^2 , 2 p. H^2O), pendant quelques heures, fournit l'*acide tétrachloro-p.-oxyphénylacétique*, $\text{C}^6\text{Cl}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{-CO}^2\text{H}$, crist. dans

l'acide acétique dilué en aig. fus. à 240-242° avec dégagement gazeux.

P. CARRÉ.

De l'action du brome et du chlore sur les phénols; produits de substitution, pseudobromures et pseudochlorures; Th. ZINCKE et A. HEDENSTROM (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 350, p. 269-287; 12.1907). — L'action du brome sur l'*o*-crésol a fourni des crésols mono-, di-, tri- et tétrabromés; à une température plus élevée, on introduit en même temps du Br dans la chaîne latérale. Les *o*-crésols bromés sont transformés en *o*-cétones bromées, les dérivés mono- et dibromés donnant le même dérivé.

L'acide azoteux les transforme en dérivés nitrés par substitution de Br ou de H par NO²; le monobromo- et le dibromo-*o*-crésol donnant le même nitrobromo-crésol. Les pseudobromures réagissent normalement sur l'anhydride acétique; avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude, ils donnent des éthers acétiques de nature quinonique, dont la saponification fournit les alcools oxy-benzylques bromés correspondants.

Le *monobromo-5-o-crésol* C⁶H³(CH³)₁Br₅(OH)₂ (solution chloroformique d'*o*-crésol + quantité calculée de Br) crist. dans l'éther de pétrole en aig. incolores fus. à 64°, sol. dans les solvants usuels; *dérivé acétylé* huileux.

Le *dibromo-3.5-o-crésol* C⁶H²(CH³)₁Br_{3.5}²(OH)₂ crist. en aig. fus. à 57°; *dérivé acétylé*, aig. fus. à 62°. — Le *tribromo-3.4.5-o-crésol* crist. dans l'éther de pétrole en aig. fus. à 79°; *dérivé acétylé* fus. à 72-73°. — Le *tétrabromo-3.4.5.6-o-crésol* crist. dans l'ac. acétique en aig. fus. à 205°; *dérivé acétylé* fus. à 154°.

Le *nitro-3-bromo-5-o-crésol* C⁶H²(CH³)₁Br₅(OH)₂(NO²)₃ crist. dans l'alcool dilué en aig. jaunes fus. à 88°. — Le *nitro-3-dibromo-4.5-o-crésol* C⁶H(CH³)₁Br_{4.5}²(OH)₂(NO²)₃ crist. dans un mélange de C⁶H⁶ et d'éther de pétrole en aig. jaunes fus. à 141°. — Le *nitro-3-tribromo-4.5.6-o-crésol* crist. en aig. fus. à 156° en se décomposant.

Le pseudobromure du dibromo-3.5-o-crésol



(mono- ou dibromo-*o*-crésol + Br à 170°) crist. en aig. fus. à 116-118°. — Le *pseudobromure du tribromo-3.4.5-o-crésol* crist. dans C⁶H⁶ + éther de pétrole en prismes monocliniques fus. à 134°; réduit par Zn + HBr, il fournit le tribromo-*o*-crésol; *dérivé acétylé* crist. dans C⁶H⁶ en aig. fus. à 137°; par ébullition avec 3 p. d'acétone et 1 p. d'eau, il fournit l'*alcool tribromo-o-oxybenzylique* C⁶H(CH²OH)₁Br_{3.4.5}²(OH)₂, crist. dans le mélange C⁶H⁶ +

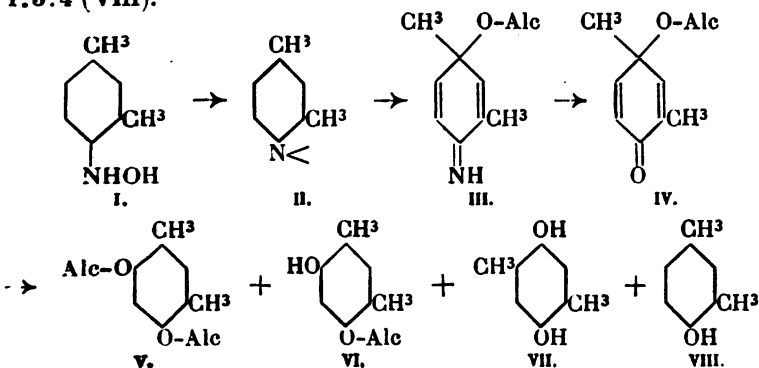
éther de pétrole en aig. fus. à 141° ; *dérivé diacétylé* $C^{11}H^9Br^3O^4$ fus. à 92° .

Le même pseudobromure fournit, par ébullition avec CH^4O , l'éther méthylique de l'alcool tribromo-3.4.5-o-oxybenzylique, crist. dans CH^4O en aig. fus. à $81-82^{\circ}$; *dérivé acétylé*, aig. blanches fus. à $90-91^{\circ}$. Par ébullition avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude, le pseudobromure fournit le *dérivé acétylé* $C^6H^3Br^3 : O_2.(CH^3.OC^2H^3O)_1$, aig. fus. à $130-131^{\circ}$, qui, par saponificat., fournit l'alcool tribromo-oxybenzylique précédent. — Le pseudobromure du tétrabromo-o-crésol $C^6(CH^3Br)_4Br^4_{3.4.5.6}(OH)_1$ crist. dans le mélange C^6H^6 + éther de pétrole en aig. incolores fus. à 156° , facilement sol. dans C^6H^6 ; *dérivé acétylé*, fus. à 156° , peu sol. dans C^6H^6 . — L'alcool tétrabromo-3.4.5.6-o-oxybenzylique crist. dans C^6H^6 en aig. fus. à 158° (décomp.); *dérivé diacétylé* fus. à $138-139^{\circ}$; *éther méthylique* $C^6(CH^3OCH^3)_4Br^4_{3.4.5.6}(OH)_2$, aig. blanches fus. à $94-95^{\circ}$; *dérivé acétylé* de l'éther méthylique fus. à $98-99^{\circ}$. — Le *dérivé acétylé* $C^6H.Br^4_{3.4.5.6} : O_2.(CH^3.OC^2H^3O)_1$ crist. en aig. blanches fus. à 133° , facilement solubles dans l'alcool, C^6H^6 , acide acétique.

P. CARRÉ.

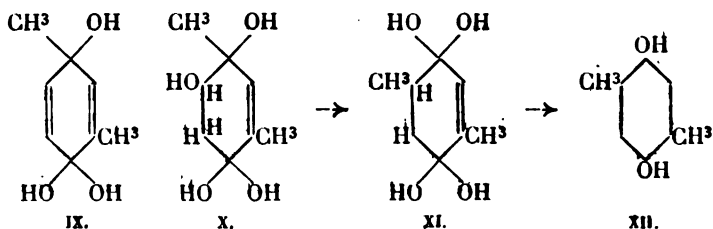
Sur les transpositions moléculaires dans la série des arylhydroxylamines et des quinols; Eug. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1893-1906; 5.1907). — Exposé théorique des résultats obtenus dans les mémoires suivants. L'auteur étudie l'action de l'acide sulfurique en solution alcoolique sur les arylhydroxylamines p. substituées.

La xylilhydroxylamine 1.3.4 (I) se transforme successivement en éther de l'iminoxyloquinol (III), éther du xyloquinol (IV), puis en un mélange de mono- et de diéther de la xylorésorcine (V et VI), avec une faible quantité de p.-xylohydroquinone (VII) et de xylénol 1.3.4 (VIII).



L'éther de l'iminoxyloquinol est très facilement décomposé par l'eau en NH^3 et éther du xyloquinol. Le xyloquinol, traité par l'acide sulfurique en solution alcoolique, fournit un mélange de diéther de la xylorésorcine et du mono-éther de la p-xylohydroquinone; avec un mélange de 1 mol. SO^4H^2 et 2 mol. d'alcool, il se forme le mono-éther de la p-xylohydroquinone, à côté d'une faible quantité du diéther correspondant, du xylénol-1.3.4 et de la p-xylohydroquinone. L'éther du xyloquinol fournit, avec SO^4H^2 + alcool, surtout du diéther de la xylorésorcine, et du diéther de la p-xylohydroquinone, avec une faible quantité de mono-éther de la xylorésorcine et peut-être des traces du mono-éther de la p-xylohydroquinone.

La transformation de la xylylhydroxylamine en éther de l'iminoxyloquinol peut s'expliquer en admettant que la xylylhydroxylamine est d'abord déshydratée pour donner un radical II, lequel fixe 1 mol. d'alcool pour former l'éther de l'iminoxyloquinol. La transformation du xyloquinol et de ses éthers pourrait s'expliquer ainsi : ces composés fixeraient 1 mol. H^2O ou 1 mol. d'alcool pour donner des produits d'addition du type IX, lesquels, par addition d'une nouvelle molécule d'eau ou d'alcool, donneraient des composés du type X, ces derniers, par suite d'une transposition analogue à celle de la pinacône en pinacolone, pouvant donner XI, puis XII.



L'auteur cite ensuite quelques réactions publiées antérieurement qui justifient cette manière de voir. Les différents composés obtenus au cours de cette étude sont décrits dans les mémoires qui suivent.

P. CARRÉ.

Action de l'acide sulfurique en solutions méthylique et éthylique sur la m.-xylylhydroxylamine asym. ; Eug. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1906-1917 ; 5.1907). — Les arylhydroxylamines p.-substituées, traitées par l'acide sulfurique dilué, donnent des iminoquinols, puis des quinols; en solution alcoolique, elles fournissent les éthers correspondants. Avec les arylhy-

droxylamines non substituées en para, on obtient des p.-aminophénols.

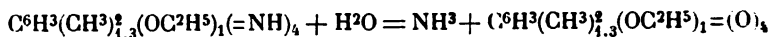
L'action de l'acide sulfurique en solution alcoolique sur la m.-xylylhydroxylamine asym. fournit, en outre, les éthers mono- et diéthyliques de la xylorésorcine, du xylénol-1.3.4, de l'azoxyxylène, de l'azoxylène, NH_3 , et des bases organiques non déterminées.

100 gr. de m.-xylylhydroxylamine ont été chauffés 3 h. au B.-M. avec un mélange de 900 cc. d'alcool absolu et 30 cc. SO_4H_2 concentré. Le mélange est ensuite additionné de 1500 gr. d'eau, puis extrait à l'éther en solut. acide et alcaline. On obtient : 1°, 30 gr. d'éther éthylique du xyloquinol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{1,3}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = \text{O}_4$, huile mobile presque incolore distillant à $94^\circ\text{--}94,5$ sous 12 mm., facilement volatile avec la vapeur d'eau, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther, l'alcool et l'acétone, odeur rappelant celle du menthol ; $D = 0.9957$; traité par la semicarbazide, il donne, avec form. d'alc., la m.-xylyl-p-azocarbamide $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{1,3}(\text{N}^2\text{--CONH}^2)_4$, aig. rouge orangé fus. à $135\text{--}136^\circ$; la p.-nitrophénylhydrazine fournit le p-nitrobenzène-azo-m-xylène $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{1,3}(\text{N}^2\text{--C}_6\text{H}_4\text{--NO}^2)_4$, fus. à $128^\circ,5\text{--}129^\circ,5$. — 2°, 7^{gr},5 d'éther diéthylique de la xylorésorcine $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{1,3}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1,6}$ crist. dans l'alcool en aig. fus. à 75° . — 3°, 5 gr. d'azoxyxylène $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{1,3}\text{N}_2\text{O}$, aig. fus. à $76^\circ\text{--}76,5$, et d'azoxylène, aig. rouges fus. à 129° . — 4°, 0^{gr},15 d'éther mono-éthylique de la xylorésorcine $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{1,3}(\text{OH})_4(\text{OC}_2\text{H}_5)$, crist. dans l'alcool en lamelles fus. à 86° . — 5°, 0^{gr},2 de xylénol-1.3.4, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{1,3}(\text{OH})_4$, caractérisé par son dérivé nitré en 5. — Très peu de p-xylohydroquinone $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3,6}(\text{OH})_{1,4}$. — 2^{gr},7 de bases indéterminées ; NH_3 et des résines. — L'éther diméthyl-lique de la xylorésorcine $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{1,3}(\text{OCH}_3)_{1,6}$, fus. à 76° , a été obtenu par action de l'acide sulfurique et de l'alcool méthylique sur la m.-xylylhydroxylamine.

L'éther éthylique du xyloquinol a été reproduit par condensation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ et du xyloquinol en présence d'éthylate de Na ; il se forme en même temps une faible quantité d'éther diéthylique de la p-xylohydroquinone, fus. à $106\text{--}107^\circ$. P. CAHRRÉ.

Action de l'acide sulfurique en solutions méthylique et éthylique sur la m.-xylylhydroxylamine asym ; Eug. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1918-1932 ; 5.1907). — Lorsqu'on traite la m.-xylylhydroxylamine asym. par $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{SO}_3$ en solution alcoolique, de façon à éviter la présence de l'eau, on peut isoler l'éther

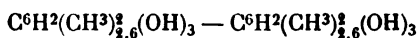
de l'iminoxyloquinol, qui est très facilement hydrolysé par l'eau en éther du xyloquinol et NH^3 :



Ce dérivé iminé a été caractérisé par son dérivé benzoylé et son dérivé N chloré.

1° SO^4H^2 et alcool éthylique. — 119 gr. de m.-xylylhydroxylamine ont été maintenus en contact 22 heures à la température ordinaire avec 1190 cmc. d'alcool absolu additionné de 36 cmc. d'acide sulfurique; celui-ci avait été préparé avec 12 gr. d'acide fumant à 60-70 0/0 SO^3 dilués à 36 cmc. avec l'acide à 66° B. On dilue ensuite avec l'eau, et on extrait à l'éther en solutions acide et alcaline. On isole ainsi 35 gr. environ d'*éther éthylique de l'iminoxyloquinol*, huile presque incolore, distillant à 98-98°,5 sous 11 mm., soluble dans les acides; par ébullition avec l'eau et les acides dilués il se transforme en éther du xyloquinol avec dégagement de NH^3 ; traité par la p.-nitro-phénylhydrazine, il donne NH^3 et du p.-nitrobenzène-azoxylène, fus. à 128°,5-129°,5. Son dérivé N-benzoylé, obtenu par l'action du chlorure de benzoyle, crist. dans l'alcool en aig. fus. à 79-80°; il se forme en même temps une faible quantité d'une substance inconnue moins soluble dans le C^6H^6 , fus. à 192-192°,5. La chlorimide $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)_{1,3}(\text{OC}^2\text{H}^5)_1 : \text{NCl}_4$, obtenue par l'action du chlorure de chaux, crist. dans l'éther de pétrole en prismes fus. à 31°,5. L'acide azoteux la décompose en N et éther du xyloquinol avec formation intermédiaire probable de la nitrosamine, $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)_2(\text{OC}^2\text{H}^5)_1 : (\text{N} : \text{NO})$.

En outre de l'éther de l'iminoxyloquinol on trouve : du xyloquinol, du xylénol-1.3.4, du p.-dixylénol



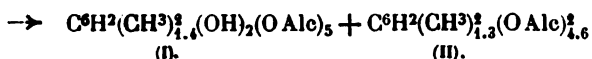
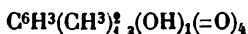
fus. à 137°,5-138°, du diéther de la p.-xylohydroquinone, du m-azoxy-xylène asym., de la p.-xyloquinone et de la m-xylidine asym.

2° SO^4H^2 et alcool méthylique. — 141 gr. de m.-xylylhydroxylamine ont été mis en contact 42 heures à la température ordinaire avec 1400 cmc. d'alcool méthylique absolu additionnés de 45 cmc. d'acide sulfurique (15 gr. acide à 25 0/0 SO^3 dilués à 45 cmc. avec acide à 66° B). Les 2/3 de l'acide ont été neutralisés par la magnésie; les 2/3 de l'alcool évaporés dans le vide à 20-25°, le résidu dilué avec 1 l. SO^4H^2 normal et la solution soumise à l'extraction à l'éther en liqueurs acide et alcaline. On isole ainsi : l'*éther diméthylique de l'iminoxyloquinol*, huile distillant à 94-95° sous 13 mm.;

sa *chlorimide*, $\text{C}^6\text{H}^3\text{ONCl}$, crist. en prismes fus. à $62^{\circ}, 5-63^{\circ}, 5$.
L'*éther méthylique du xyloquinol* $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)_1$: O est en
prismes incol. fus. à $40^{\circ}-40^{\circ}, 5$, dont l'odeur rappelle celle du cam-
phre et de la menthe. P. CARRÉ.

P. CARRÉ.

Action des alcools de la série grasse sur le diméthyl-2.4-quinol en présence de l'acide sulfurique concentré; Eug. BAMBERGER et Johannes FREI (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1932-1949; 5.1907). — Le diméthyl-2.4-quinol (xyloquinol asym.), traité par les alcools gras en présence d'acide sulfurique fournit un mélange de monoéther de la p.-xylohydroquinone et de diéther de la xylo-résorcine.



La constitution de ces dérivés a été démontrée par leur transformation en p.-xylohydroquinone et en m.-xylorésorcine; et aussi par reproduction synthétique à partir de ces derniers. Ils se forment en proportion différente suivant l'alcool employé et aussi suivant la température. Ainsi à la température ordinaire :

$$\text{II} : \text{I} = 1 : 0,07 \text{ pour } \text{CH}_4\text{O}; \quad \text{---} = 1 : 0,17 \text{ pour } \text{C}^2\text{H}_5\text{OH};$$

— = 1 : 0,68 pour C^3H^7OH .

A 100° :

$$\text{II} : \text{I} = 1 : 0,36 \text{ pour } \text{CH}_4\text{O}; \quad - = 1 : 0,95 \text{ pour } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH};$$

— = 1 : 2,50 pour C^3H^7OH .

1° $\text{SO}_4\text{H}^2 + \text{C}^3\text{H}^5\text{OH}$. — 4 gr. de diméthylquinol, chauffés 2 h. 1/2 au b.-m. avec 60 cmc. d'alcool additionnés de 2 cmc. d'acide sulfurique concentré ont fourni : l'éther mono-éthylique de la *p*-xylohydroquinone, crist. dans l'éther en aig. blanches fus. à $80^\circ, 5-81^\circ, 5$, volatile avec la vapeur d'eau, donnant par saponification la *p*-xylohydroquinone fus. à 212° . L'éther diéthylique de la *xyloresorcine*, crist. dans l'alcool en aig. fus. à 75° , dist. à 132° sous 15 mm., volatile avec la vapeur d'eau, donnant par saponification la *xyloresorcine*, lamelles fus. à $124-125^\circ$. L'éther mono-éthylique de la *p*-xylohydroquinone a été reproduit par l'action de NO^2H sur la diméthyl-1.4-*p*-phénétidine.

2° $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{CH}^3\text{OH}$. — 4 gr. de diméthylquinol additionnés de 40 cmc. d'alcool. méthylque absolu et de 2 cmc. SO^4H^2 concentré, puis abandonnés quatre jours au repos fournissent : l'*éther diméthylque de la xyloresorcine*, crist. dans CH^4O en tables fus. à 76°. L'*éther mono-éthylque de la p-xylohydroquinone*, crist. en aig.

fus. à 90°; il a été reproduit par l'action de NO^2H sur la diméthyl-1.4-*p*-anisidine.

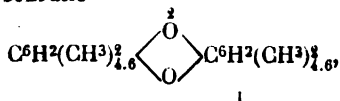
3° $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}_2\text{-CH}^2\text{OH}$. — 2 gr. de diméthylquinol + 30 cmc. alcool propylique absolu + 1 cmc. SO^4H^2 laissés en contact quelques mois ont fourni : l'éther dipropylique de la xylorésorcine, aig. blanchés fus. à 38°;5; et l'éther monopropylique de la *p*-xylohydroquinone, aig. fus. à 75°.

4° $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}_2\text{-CH}^2\text{OH}$. — 2 gr. de diméthylquinol + 30 cmc. d'alcool butylique + 1 cmc. SO^4H^2 , laissés en contact douze jours ont fourni l'éther dibutylique de la xylorésorcine, se déposant de sa solution alcoolique en crist. fus. à 42°; avec une très faible quantité d'éther mono-éthylique de la xylohydroquinone, fus. vers 40-45°.

En reproduisant l'éther diméthyllique de la xylorésorcine par condensation de CH^3I avec la xylorésorcine sodée, on obtient en même temps l'éther mono-éthylique $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)(\text{OCH}^3)(\text{OH})$ (1.3.4.6), crist. dans la ligroïne en aig. fus. à 78°. P. CARRÉ.

Action de l'acide sulfurique en solution alcoolique sur le diméthyl-2.4 quinol; Eng. BAMBERGER et Joseph BRUN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1949-1955; 5.1907). — Lorsqu'on traite le diméthyl-2.4-quinol par un acide sulfurique alcoolique, plus riche en acide sulfurique que dans les opérations précédentes, la réaction devient un peu différente. Il se forme une quantité à peu près égale du mono-éther de la *p*-xylohydroquinone, une quantité plus grande de *m*-xylénol et de *p*-xylohydroquinone, peu de diéther de la *p*-xylohydroquinone; il ne se forme plus de diéther de la *m*-xylorésorcine; on obtient en outre du dixylénol, un acide amorphe et une substance quinonique.

3 gr. de xyloquinol sont additionnés de 3 p. 1/2 d'acide sulfurique alcoolique, (1 vol. SO^4H^2 concentré + 2 vol. alcool absolu), et abandonnés au repos 22 heures à la température ordinaire. On entraîne à la vapeur d'eau. Dans les parties volatiles on rencontre : l'éther mono-éthylique de la *p*-xylohydroquinone. Le *p*-dixylénol $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)_{2,6}(\text{OH})_2\text{-C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)_{2,6}(\text{OH})_2$ crist. dans l'éther de pétrole ou la ligroïne en tables rhombiques fus. à 137°;5-138°, solubles dans l'alcool et l'éther, donnant avec FeCl^3 une coloration vert olive; chauffé avec la poudre de zinc, il se transforme en tétraméthyldibenzofurane



crist. dans l'alcool à 40 0/0 en lamelles fus. à 90-90°5; sol. dans l'alcool, l'acétone; enfin l'éther diéthylique de la p.-xylohydroquinone et du xylénol-1.3.4, caractérisé par son dérivé nitré.

La partie non volatile avec la vapeur d'eau renferme un *acide* $C^{11}H^{10}O^2(?)$, poudre brune amorphe. L'une des expériences a fourni aussi une substance quinonique, $C^{10}H^8O^4(?)$, crist. dans l'alcool amylique en aig. jaune d'or fus. à 297-298°.

Afin de déterminer si les éthers de la p.-xylohydroquinone rencontrés dans ces réactions proviennent de l'éthérification de la p.-xylohydroquinone par l'alcool en présence d'acide sulfurique, les auteurs ont chauffé 24 heures 1 gr. 8 de xylohydroquinone avec quatre fois son poids du mélange $SO^4H^2 + 2C^2H^5OH$; ils ont obtenu ainsi 0°29 de mono-éther, mais pas de diéther.

P. CARRÉ.

Sur les transpositions moléculaires de l'éther éthylique du diméthyl-2.4-quinol; Eug. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1956-1958; 5.1907). — 12 gr. d'éther éthylique du diméthyl-2.4-quinol, portés à l'ébullition pendant 4 heures, avec 180 cmc. d'alcool absolu et 6 cmc. SO^4H^2 concentré ont fourni : 10 gr. d'éther diéthylique de la m.-xylorésorcine; 1°7 d'éther diéthylique de la p.-xylohydroquinone; 0°5 environ d'éther mono-éthylique de la m.-xylorésorcine, des traces d'éther mono-éthylique de la p.-xylohydroquinone (?), et des résines.

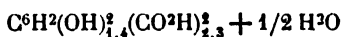
P. CARRÉ.

Sur les dérivés de la dicyanohydroquinone; Johannes THIELE et Fritz GUNTHER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 349, p. 45-66; 8.1906). — La dicyanohydroquinone présente les caractères d'une hydroquinone vraie. Ses dérivés halogénés réagissent encore comme hydroquinone; tandis que les dérivés halogénés de l'hydroquinone ont une tendance marquée à réagir sous la forme quinonique. Les deux groupements CN de la dicyanohydroquinone sont fixés en ortho; $C^6H^2(OH)_{1,4}(CN)_{2,3}$; ainsi que le montre sa transformation en acide p.-dioxy-o.-phtalique.

La *dicyanohydroquinone* $C^6H^2(OH)_{1,4}(CN)_{2,3}$ se prépare en traitant la monochloroquinone par HCN. Son *diacétate* $C^{10}H^6O^4N^2$, crist. dans C^6H^6 en lamelles blanches fus. à 165-166°; solubles dans $CHCl^3$, l'alcool. Son *éther monométhylique* $C^9H^6O^3N^2 + H^2O$ crist. dans l'alcool à 30 0/0 en aig. décomp. à 225° avec fusion partielle; il donne un *acétate* $C^{11}H^8O^3N^2$, aig. fus. à 186-187°. Son *éther diméthylique* $C^{10}H^8O^2N^2$, crist. dans l'acide acétique, fond à 275°. — La dicyanohydroquinone, oxydée par NO^3H à froid,

fournit la *dicyanoquinone* $C^6H^2(O^2)_{1,4}(CN)_{2,3}^2$, crist. dans $CHCl^3$ en prismes rouge orangé fus. à $175-180^\circ$, solubles dans C^6H^6 , alcool, acétone. La dicyanoquinone, traitée par l'anhydride acétique en présence de SO^4H^2 , fournit le *triacétate de dicyano-oxyhydroquinone*, crist. dans l'alcool en aig. blanches fus. à 160° ; ce dernier, saponifié par SO^4H^2 dilué, donne la *dicyano-oxyhydroquinone* $C^6H(OH)_{1,4,5}^3(CN)_{2,3}^2$, crist. dans CH^3OH et l'ac. acétique sous la forme d'une poudre cristalline grisâtre charbonnant à 250° . Le *triacétate de chloroxyhydroquinone* $C^6H^3Cl_6(O.COCH^3)_{1,4,5}^3$, crist. dans l'alcool en aig. fus. à $96-97^\circ$. La dicyanoquinone en solution dans $CHCl^3$, traitée par HCl à basse température, fournit la *monochlorodicyanohydroquinone* $C^6H(OH)_{1,4}^2Cl_6(CN)_{2,3}^2$, crist. dans H^2O en aig. blanches décomp. à 190° , solubles dans l'alcool, l'acétone, peu sol. $CHCl^3, C^6H^6$; *diacétate* $C^{12}H^7O^4N^2Cl$, f. à $122-123^\circ$; par oxydation nitrique, elle donne la *monochlorodicyanoquinone*, crist. dans $CHCl^3$ en aig. jaunes f. à $154-155^\circ$. — La *dichlorodicyanohydroquinone* $C^6Cl_{5,6}^2(OH)_{1,4}^2(CN)_{2,3}^2$, obtenue par HCl sur la précédente, crist. dans l'alcool à 30 0/0, charbonne à 265° ; *diacétate*, f. à $181-182^\circ$; la *dichlorodicyanoquinone* $C^6Cl_{5,6}^2O_{1,4}^2(CN)_{2,3}^2$, crist. dans $CHCl^3$ en lamelles dorées se décomp. à 203° . Elle est très facilement décomposée par l'eau avec formation de HCN et d'une coloration rouge, qui permet de l'employer comme réactif de l'eau, par exemple, pour la recherche de l'eau dans l'alcool absolu. — La *dibromodicyanohydroquinone* $C^6Br_{5,6}^2(OH)_{1,4}^2(CN)_{2,3}^2$, obtenue en chauffant à $100-110^\circ$ la dicyanohydroquinone avec une sol. acét. de Br , crist. dans CH^4O ou l'ac. acét. en lamelles jaunâtres se décomp. à 250° ; *sel d'hydroxylamine* $C^6H^3O^2N^2Br^2 + 2 NH^3O + H^2O$, aig. jaunes détonant par la chaleur; *diacétate* $C^{12}H^6O^4N^2Br^2$, f. à 199° . — La dibromo-2.5-quinone, traitée par l'anhydride acétique + SO^4H^2 , fournit le *diacétate de dibromo-2.5-hydroquinone*, aig. blanches f. à $161-162^\circ$. — L'oxydation nitrique de la dibromodicyanohydroquinone fournit la *dibromodicyanoquinone* (5.6.2.3.1.4) crist. dans $CHCl^3$ en lamelles rouges se décomp. à $216-217^\circ$.

La saponification de la dicyanohydroquinone par les acides dilués fournit un mauvais rendement en acide dioxyphthalique et donne surtout de la dioxyphthalimide; elle se fait mieux par l'action des alcalis concentrés. *L'acide dioxy-o-phthalique*



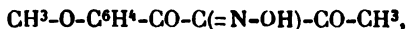
crist. dans l'eau en aig. jaune verdâtre, f. à 213° en se déshydratant; chauffé à $220-230^\circ$ dans le vide, il laisse sublimer l'*anhydride dioxyphthalique*, en aig. jaune verdâtre, pouvant absorber $1^{mol} 1/2$

d'eau, qu'il perd par dessiccation; le *diacétate de cet anhydride* $C^{12}H^8O^7$ fond à 158° ; le *diacétate de l'acide* n'est pas altéré à 260° ; le *diacétate de l'éther diéthylique*, f. à 156.5 . — Le *diacétate de la dioxyphthalimide* $C^8H^2(CO^2CH^3)_{1,4}^2(CO)_{2,3}^2NH$, crist. dans l'alcool en aig. blanches, qui deviennent jaunes vers 150° et fondent vers 200° . — La *dichlorodioxyphthalimide* $C^8Cl_{5,6}^2(OH)_{1,4}^2(CO)_{2,3}^2NH$, se dépose de sa solution alcoolique en cristaux jaune verdâtre non fondus à 270° . La *dibromodioxyphthalimide* est une poudre jaune f. vers 250° en se décomp.; *diacétate*, aig. blanches f. à 263° . — La *diméthoxyphthalimide* $C^8H^2(OCH^3)_{1,4}^2(CO)_{2,3}^2NH$, obtenue par la saponification de l'éther diméthylique de la dicyanohydroquinone, au moyen des acides dilués, crist. dans l'acétone en aig. jaunes, charbonnant vers 200° . L'*anhydride p-diméthoxyphthalique* $C^{10}H^8O^5$, crist. dans un mélange d'alcool et d'acide acétique, f. à 259° . — L'*imide de l'acide quinone-dicarbonique* $C^6H^2O_{1,4}^2(CO)_{2,3}^2NH$, crist. dans l'acétone en lamelles rouge brique, se décomp. à 220° . L'*anhydride* du même acide, crist. dans le C^6H^6 en lamelles rouge brique.

P. CARRÉ.

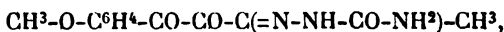
Sur les tricétones ; Franz SACHS et Victor HÉROLD (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2714-2730 ; 7.1907). — Les auteurs, en appliquant les réactions antérieurement décrites par l'un d'eux (*Bull.* (3), t. 23, p. 337 ; t. 30, p. 564 ; t. 32, p. 1007), ont préparé l'*o*-méthoxyphényltricétobutane et l'*o*-p.-diméthoxyphényltricétobutane. Ces substances ne forment pas d'hydrates avec l'eau. Ils ont aussi préparé le tricéto-2.3.4-hexane, et quelques dérivés du tricétopentane.

1° o-Méthoxyphényltricétobutane. — On prépare tout d'abord du salicylate diméthylique (dist. à 252°) par l'action du sulfate neutre de méthyle sur le salicylate de soude en solution alcaline. Le salicylate diméthylique condensé avec l'acétone en solution dans l'éther absolu, en présence de Na fournit l'*o-méthoxybenzoylacétone*, $CH^3.O.C^6H^4.CO-CH^3-CO-CH^3$, crist. dans l'alcool dilué en prismes fus. à 37° , donnant avec $FeCl^3$ une coloration rouge bordeaux, et un sel de Cu caractéristique. La solution alcaline de cette dicétone, additionnée de NO^3Na , puis acidulée par SO^4H^2 donne l'*o-méthoxyphényltricétobutane-oxime*

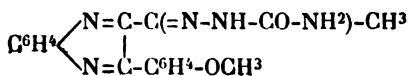


crist. dans l'eau en lamelles, ramoll. à 159° , fondues à 163.5 , sol. dans l'alcool, l'éther, C^6H^6 ; avec le chlorure de p.-nitrodiazoben-

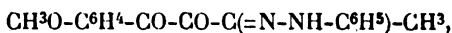
zène, la dicétone fournit la *p-nitrobenzène-azo-o-méthoxybenzoylacétone*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}^6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}^6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, crist. dans l'alcool dilué en prismes jaune rouge fus. à 150° ; avec la *p-nitrosodiméthylaniline* on obtient, en présence de soude, la *p-diméthylaminophényl-o-méthoxybenzoyl-acétyl-azométhine*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}^6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}[\text{N}\cdot\text{C}^6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, crist. dans l'alcool en aig. rouges fus. à 125° . En agitant la solution étherée de ce dernier composé avec SO^4H_2 dilué on obtient l'*o-méthoxyphényl-tricétobutane*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}^6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, crist. dans l'éther acétique en cubes jaune paille fus. à 78° , décomp. à 220° , distill. à $210\text{--}225^\circ$ sous 25 mm.; elle réduit la liqueur de Fehling; sa *quinoxaline*, $\text{C}^6\text{H}_4\begin{cases} \text{N}=\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{N}=\text{C}\cdot\text{C}^6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3 \end{cases}$, crist. en aig. fus. à $136\text{--}137^\circ$ avec décomp.; sa *monosemicarbazone*,



crist. dans CH_4O en aig. fus. à $188^\circ,5$, réagit sur l'*o-phénylène-diamine* pour donner la *quinoxaline*,

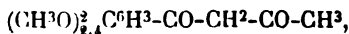


fus. à $247\text{--}248^\circ$, décomp.; sa *phénylhydrazone*,



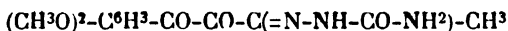
crist. dans CH_4O en prismes jaune rouge fus. à $446^\circ,5$, et fournit une *quinoxaline*, fus. à 181° , laquelle est identique à celle que l'on obtient en faisant réagir la phénylhydrazine sur la quinoxaline de l'*o-méthoxyphényl-tricétobutane*; elle se dissout dans SO^4H_2 avec coloration bleue. La tricétone réagit sur le cyanure de *p-nitrobenzyle* en présence de pipéridine pour donner le composé d'addition: $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}^6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH})[\text{CH}(\text{CN})(\text{C}^6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)]\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, lamellos fus. à 148° . La tricétone traitée par NH_3 sec en solution benzénique fournit la *méthylsalicylamide* fus. à 125° ; elle est décomposée par la potasse avec formation de salicylate de méthyle.

2° *Diméthoxy-2.4-phényl-tricétobutane*. — La diméthoxy-2.4-acétophénone, fus. à 40° , obtenue par $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{C}^6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ en présence de Al^3Cl_6 , donne une *oxime*, $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}_3\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$, fus. à 125° . Condensée avec l'éther acétique en présence du sodium elle fournit la *diméthoxy-2.4-benzoylacétone*,



crist. dans l'alcool dilué en tables rhombiques fus. à $58^\circ,5$; traitée

par $\text{NO}_2\text{Na} + \text{SO}^4\text{H}_2$, elle se transforme en *diméthoxyphényltricéto-butane-oxime* $(\text{CH}_3\text{O})^2.\text{C}^6\text{H}_3.\text{CO}-\text{CH}(:\text{NOH})-\text{CO}-\text{CH}_3$, crist. dans l'eau en lamelles fus. à $144^\circ, 5$; la *p-nitrobenzène-azodiméthoxy-2.4-benzoylacétone*, crist. dans l'alcool en aig. jaune brun fus. à 161° . La dicétone condensée avec la nitrosodiméthylaniline fournit la *p-diméthylaminophénylacétyldiméthoxy-2.4-benzoylazométhine* $(\text{CH}_3\text{O})^2.\text{C}^6\text{H}_3.\text{CO}-\text{C}(:\text{N}.\text{C}^6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)^2)-\text{CO}-\text{CH}_3$, crist. dans l'alcool en prismes rouges fus. à 189° , avec de l'acide diméthoxybenzoïque. L'azométhine, hydrolysée par SO^4H_2 dilué, conduit au *diméthoxy-2.4-phényltricéto-butane* $(\text{CH}_3\text{O})^2.\text{C}^6\text{H}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$, crist. dans l'éther en prismes jaunes fus. à 97° ; sa *quinoxaline*, $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{N}=\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ \text{N}=\text{C}-\text{C}^6\text{H}_3(\text{OCH}_3)^2 \end{cases}$, crist. dans l'alcool en aig. jaunes fus. à 116° ; sa *monosemicarbazone*,



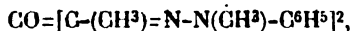
crist. dans un mélange d'acide acétique et CH^4O , en aig. blanches fus. à 191° . La tricétone traitée par $\text{C}^2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$ fournit un *acétal huileux*, qui réagit sur l'*o-phénylènediamine* pour donner l'*acétal diéthylique de la diméthoxy-2.4-phényltricéto-butane-o-aminophénylimide*, $(\text{CH}_3\text{O})^2.\text{C}^6\text{H}_3-\text{C}(:\text{N}-\text{C}^6\text{H}_4\text{NH}_2)-\text{C}(\text{OC}^2\text{H}_5)^2-\text{CO}-\text{CH}_3$, crist. dans l'alcool dilué en lamelles jaune clair fus. à 181° .

3° *Tricéto-2.3.4-hexane*. — Le β,δ -dicétohexane condensé avec la nitrosodiméthylaniline donne un composé dont l'hydrolyse fournit le *tricéto 2.3.4-hexane*, huile rouge rubis, distillant à 78° sous 18 mm.; cette tricétone n'a pu être isolée à l'état anhydre, les chiffres d'analyse sont compris entre $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^3$ et $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^3.\text{H}^2\text{O}$;

sa *quinoxaline*, $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{N}=\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ \text{N}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{cases}$ (*éthyl-acétylquinoxaline*).

crist. dans l'éther de pétrole en tables rhombiques jaune clair, fus. à 56° .

4° *Tricétopentane*. — Sa *bis-méthylphénylhydrazone*,

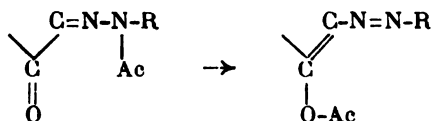


crist. dans l'acétone en rhombes jaunes fus. à 126° (décomp.). — Sa *bis-p-bromophénylhydrazone*, $\text{CQ}:[\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{C}^6\text{H}_4.\text{Br}]^2$, crist. dans l'alcool absolu en prismes fus. à 145° , avec décomp.

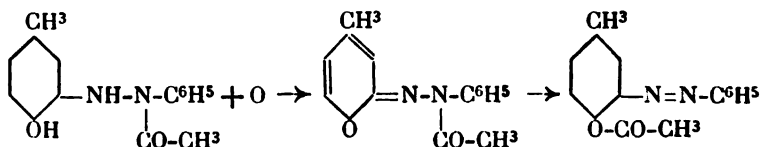
P. CARRÉ.

Sur la transposition des quinone-phénylhydrazones en dérivés oxy-azoïques; K. AUWERS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2154-2159; 6.1907). — Les *o-quinone-phénylhydrazones N-acidylées* ne peuvent

être isolées ; elles se transposent immédiatement en o-oxy-azoïques O-acidylés

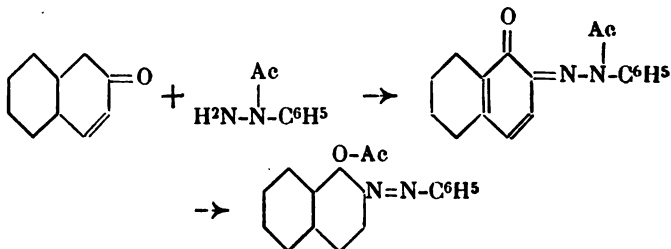


C'est ainsi que le *N*-acétyl-benzène-hydraso-*p*-crésol, fus. à 119°, oxydé par FeCl_3 ou HgCl_2 , fournit le benzène-azo-*p*-crésol o-acétylé, fus. à 87°.



Il se forme en même temps une faible quantité d'une substance rouge, produit complexe à poids moléculaire élevé.

Des transpositions analogues s'observent dans la série de l'o.-naphtoquinone. On obtient le β -benzène-azo- α -naphтол o.-acidylé, par l'action de la phénylhydrazine acidylée sur l'o.-naphtoquinone.



Les produits ainsi obtenus sont identiques à ceux que fournit la réaction des chlorures d'acides sur le β -benzène-azo- α -naphтол. Le β -benzène-azo- α -naphтол benzoylé fond à 189-191° ; le benzène- β -azo- α -naphтол acétylé fond à 121°.

P. CARRÉ.

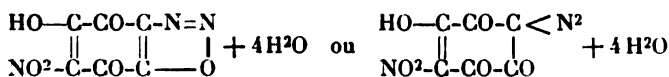
Sur le bis-diazo-anhydride de la dioxy-3.6-quinone ; Franz HENLE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 350, p. 344-367 ; 12.1906). — A côté du triquinoyl, Nietzki obtint une substance qu'il regardait comme le diiminoquinoyl $\text{C}^6\text{O}_4(\text{NH})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Cette substance se sépare facilement par lavage avec une solution de NaCl qui enlève le triquinoyl. C'est en réalité le bis-diazoanhydride de la dioxy-3.6-

quinone, $\begin{array}{c} \text{O} - \text{C} - \text{CO} - \text{C} - \text{N} = \text{N} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{N} = \text{N} - \text{C} - \text{CO} - \text{C} - \text{O} \end{array}$; on le purifie par dissolution dans

NO^3H ($D = 1,4$) et précipitation par l'eau, puis lavage à l'alcool

et à l'éther; c'est une poudre cristalline blanche, qui jaunit à la lumière et détone à 128°, insoluble dans l'eau, les solvants usuels et les acides dilués, soluble dans les acides concentrés. Il se forme aussi par diazotation du chlorhydrate du diaminotétra-oxybenzène. Sa réduction par SnCl^2 régénère le chlorhydrate du diaminotétra-oxybenzène; il se dégage aussi de l'azote. Traité par SO^3NaH , il fournit le *bis-diazo-anhydride-dioxyquinone sulfonate de Na*, $\text{C}^6 : (\text{O})_{1,4}^2 (\text{ONa})_{3,6}^2 (\text{N}=\text{N}-\text{SO}^3\text{Na})_{2,5}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$, lamelles jaune orangé, qui perdent lentement $3\text{H}^2\text{O}$ dans le vide sulfurique, et qui régénèrent le bis-diazo-anhydride quand on les traite par SO^4H^2 à 30 0/0; l'analyse de ce sulfonate donne des chiffres de H concordant plutôt avec la formule $\text{C}^6(\text{OH})^2(\text{ONa})^2(\text{N}=\text{N}-\text{SO}^3\text{Na})^2$, mais il est à peine soluble dans les alcalis.

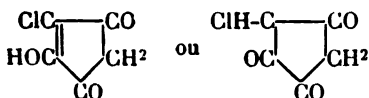
Le diazo-anhydride forme avec l'aniline un produit d'addition, $\text{C}^6(\text{O})_{1,4}^2(\text{OH})_{3,6}^2(\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}^6\text{H}^5)_{2,5}^2$, poudre rouge foncé qui se décompose facilement en aniline et diazo-anhydride; avec l' α -naphtylamine on obtient un produit rouge violet. Avec NH^3 il forme la *dioxyquinone-bis-triazine* (?), $\text{C}^6\text{O}^4\text{N}^4.2\text{NH}^3$, prismes incolores fus. à 167°, détonant à une température plus élevée, décomposée par les acides avec dégagement d'azote; avec HCl en solution éthérée, il fournit le corps $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^4\text{N}^2\text{Cl}^2$, fus. à 105°, qui peut absorber $2\text{H}^2\text{O}$ pour former un hydrate fus. à 79°. — Le *diazo-anhydride de la nitro-5-dioxy-3.6-quinone* :



obtenu par action de l'acide nitreux sur le chlorhydrate du nitro-aminotétra-oxybenzène, crist. en lamelles jaunes fus. à 70°, détonant quand on les porte rapidement à une température plus élevée, solubles dans l'eau froide, l'alcool, insol. dans HCl concentré; sels de Na et de Am très explosifs. — L'*o.p.dibromo-o-*

diazophénol, $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}_{4,6}^2$ , détone à 127°.

Le bisdiazo-anhydride de la dioxyquinone, soumis à une longue ébullition avec HCl concentré, dégage CO^2 et N^2 et fournit le *chlorotricétopentaméthylène*, $\text{C}^6\text{H}^3\text{O}^3\text{Cl} + \text{H}^2\text{O}$,



crist. dans CHCl^3 en sig. incolores fus. à 72-74°; anhydre, il fond à

119°. C'est un acide monobasique fort ; sel de Na (1/2 mol. d'eau), poudre blanc jaunâtre, soluble dans l'eau et dans l'alcool ; sel d'Am, $C^5H^3NH^4.O^3Cl$; acétate, $C^7H^5O^4Cl$, crist. incolores fus. à 57° ; semicarbazone, $C^8H^6O^3N^3Cl$, poudre cristalline blanche infusible. Traité par le brome, il fournit la chloropentabromacétone de Hantzsch fus. à 99°.

P. CARRÉ.

Sur le noir d'aniline ; Richard WILLSTAETTER et Charles Watson MOORE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2665-2689 ; 7.1907). — Étude de la quinonephényldiimine et de ses produits de condensation, émeraaldine et noir d'aniline. Il résulte de ces recherches que le noir d'aniline ne se forme pas par condensation de l'émeraaldine $C^{24}H^{20}N^4$, mais par condensation de la base, $C^{24}H^{18}N^4$, provenant de l'oxydation de l'émeraaldine. La formule de ce noir de polymérisation serait donc $(C^6H^4.5N)^x$ avec $x \geq 8$. Les analyses du noir d'aniline faites par les auteurs s'accordent mieux avec la formule $(C^6H^4.5N)^x$ qu'avec la formule $(C^6H^5N)^x$.

La quinonephényldiimine, $C^6H^5-N=C^6H^4=NH$, se prépare en agitant une solution éthérée de p.aminodiphénylamine avec l'oxyde d'argent sec ; elle crist. dans la ligroïne en prismes jaune clair, fus. à 88-89° ; chauffée avec SO^4H^2 ($D=1.12$), elle donne de la quinone ; avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, elle fournit de la p-nitrosodiphénylamine ; son chlorhydrate, $C^{12}H^{10}N^2.HCl$, est brun. Elle est facilement hydrolysée par l'eau à froid, pour donner la quinonephénylmono-imine, qui forme avec la diimine une combinaison équimoléculaire $C^{12}H^{10}N^2 + C^{12}H^9ON$, aig. jaune d'or fus. à 73-74° ; traitée par $SnCl^2$ en solution éthérée, elle fournit la p-oxydiphénylamine fus. à 69-70° et de la p-aminodiphénylamine fus. à 74-75°. La quinonephénylmono-imine cristallise dans l'hexane en prismes rouges fus. à 100-101°.

La p.benzoquinoneméthyl-diimine, $CH^3-N=C^6H^4=NH$, obtenue en agitant une solution de méthyl-p-phénylènediamine dans l'éther de pétrole avec PbO^2 , crist. en prismes incolores très instables fus. à 64-67° ; elle donne avec la pyrocatechine des aig. d'un bleu violet.

La quinonephényldiimine est polymérisée sous l'influence des acides pour donner l'émeraaldine, $C^{24}H^{20}N^4$. Cette dernière peut s'obtenir directement en traitant la solution acide de p-phénylènediamine par le chlorure ferrique, ou par $H^2O^2 + SO^4Fe$. L'émeraaldine crist. dans l'hexane en prismes microscopiques bleus, fusibles à 165° ; elle crist. dans le benzène avec 1/2 mol. C^6H^6 ; elle forme un sulfate et un chlorhydrate $C^{24}H^{20}N^4.2HCl$, bleu verdâtre. Par réduction ($SnCl^2$), elle fournit la leucobase de l'émeraaldine, $C^{24}H^{22}N^4$.

prismes fus. à 185° ; celle-ci se rencontre aussi à côté du noir, quand on chauffe l'émeraaldine avec l'eau vers $150-170^{\circ}$. L'oxydation de l'émeraaldine ou de sa leucobase fournit une *quinone-imine*, $C^{24}H^{18}N^4$, crist. dans C^6H^6 en aig. rouges fus. à $195-196^{\circ}$ en se polymérisant; *chorhydrate*, $C^{24}H^{18}N^4 \cdot 3HCl$, précipité floconneux bleu foncé, qui renferme un Cl dans le noyau.

L'imine $C^{24}H^{18}N^4$ se polymérise en noir, par fusion, par ébullition avec les acides, avec l'eau, aussi à froid par les acides dilués et avec le temps.

La formation du noir par polymérisation de l'émeraaldine est toujours accompagnée de la formation de la leucobase; ce qui montre bien que le noir doit résulter de la polymérisation de cette imine, moins hydrogénée que l'émeraaldine.

Le noir d'aniline présente des différences dans sa teinte, sa solubilité et sa composition suivant son mode de préparation. Le noir de polymérisation obtenu précédemment est très voisin des noirs de A. Müller, Nietzki et Guyard, mais non identique; son analyse répond à la formule $(C^6H^{4.5}N)^n$; $(C^{48}H^{36}N^8)^n$?; par ébullition avec l'anhydride acétique en présence d'acétate de soude, il donne un *dérivé acétylé* gris brunâtre.

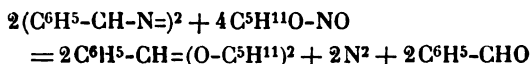
Quand on oxyde la solution benzénique d'émeraaldine par PbO^2 , il se forme, à côté de l'imine rouge $C^{24}H^{18}N^4$, une *imine oxygénée* $C^{24}H^{17}ON^3$, base faible qui ne réagit pas sur l'acide sulfurique au $1/10$; cette dernière cristallise dans le benzène en aig. rouge foncé fus. à $216-217^{\circ}$; chauffée à $150-170^{\circ}$, elle fournit un noir de polymérisation oxygéné; par réduction elle fournit la leucobase correspondante $C^{24}H^{21}ON^3$, prismes microscopiques fus. à $194-195^{\circ}$.

Une autre série de composés oxygénés de l'émeraaldine a été obtenue par l'action de $H^2O^2 + SO^4Fe$, sur une solution chlorhydrique de p.oxy- et de p.aminodiphénylamines. L'imine ainsi obtenue crist. dans l'hexane en aig. bleues, fus. à $148-149^{\circ}$; elle répond à la formule $C^{24}H^{19}ON^3$; chauffée avec l'eau à 150° , elle est en partie réduite pour former la leucobase $C^{24}H^{21}ON^3$, en partie polymérisée en un noir insoluble oxygéné. Oxydée par PbO^2 , elle donne une seconde imine rouge $C^{24}H^{17}ON^3$, fus. à $222-223^{\circ}$. La leucobase $C^{24}H^{21}ON^3$, préparée par réduction de ces deux imines au moyen de la phénylhydrazine en solution benzénique, crist. en lamelles fus. à $198-200^{\circ}$.

P. CARNÉ.

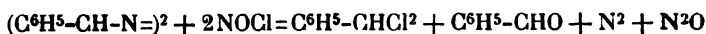
Action des nitrites et du chlorure de nitrosyle sur les alda-zines; Hartwig FRANZEN et F. ZIMMERMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2009-2012; 6. 1907). — Le nitrite d'amyle réagit sur la benzyli-

dène-azine, en présence de 1 à 2 gouttes de chlorure d'acétyle pour donner de l'azote, de l'aldéhyde benzoïque et l'*acétal amylique de l'aldéhyde benzoïque*, distillant à 161° sous 14 mm.



Le nitrite d'éthyle réagit d'une manière analogue pour donner l'*acétal éthylique de l'aldéhyde benzoïque*, distillant à 143° sous 13 mm. — La p.-isopropylbenzylidène-azine et le nitrite d'amyle ont donné l'*acétal amylique de l'aldéhyde p.-isopropylbenzoïque* $\text{C}^{20}\text{H}^{34}\text{O}^2$, huile claire.

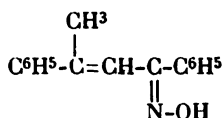
Le chlorure de nitrosyle (nitrite d'amyle + CH^3COCl en quantité suffisante) réagit sur la benzylidène-azine pour donner N^2 , N^2O , de l'aldéhyde benzoïque et du chlorure de benzylidène :



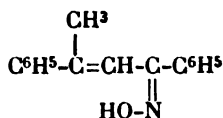
L'o.-méthoxybenzylidène-azine et la salicylidène-azine n'ont pas réagi.

P. CARRÉ.

Sur les oximes stéréoisomères de la dypnone et de la benzylidène-acétophénone ; Ferdinand HENRICH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 172-185; 30.1.1907). — I. La dypnone fournit 2 oximes, l'une obtenue par Delacre en sol. alcaline, f. à 78°, l'autre obtenue par l'auteur et Werth en chauffant la cétone avec une sol. alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine, f. à 134°. Cette dernière subit seule la migration de Beckmann et doit être envisagée par conséquent comme la *syn*-oxime :



Syn-Oxime f. 134°.



Anti-Oxime f. à 78°.

La réduction des deux oximes, soit par l'ainalgame de sodium en sol. acétique, soit par Na et l'alcool, conduit à la même base $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH-CH}^2\text{-CH-C}^6\text{H}^5$

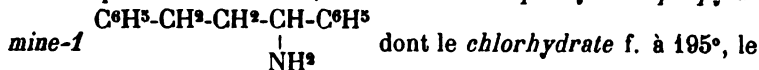


dont le *chlorhydrate* f. à 228°. Divers sels

de cette base ont été préparés; l'*oxalate* f. à 136°, le *picrate* f. à 187°, le *chloroplatinate* f. à 195°; le *tartrate* f. à 234°.

II. La benzylidène-acétophénone, donne, dans les mêmes conditions que la dypnone, deux oximes. L'oxime *anti*, obtenue en sol. alcaline, f. à 75°; elle ne subit pas la migration de Beckmann.

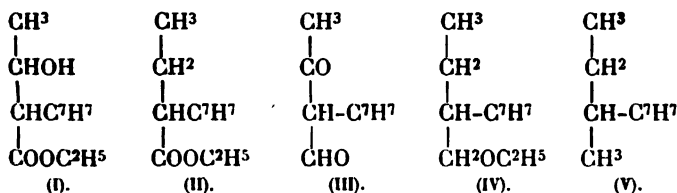
Réduite par Na et l'alcool, elle fournit la *diphényl-1.3-propylamine-1*



picrate f. à 155° et le *tartrate* f. à 168°. L'oxime *syn*, obtenue en sol. acide, f. à 115-116°; chauffée avec SO⁴H² conc., elle se transforme en oxime *anti*. Elle forme un *chlorhydrate*, un *phényluréthane* f. à 165° et un *dér. acétylé* f. à 135°. Soumise à la réduction, elle donne la même base que l'oxime *anti*. Elle subit la migration de Beckmann en fournissant l'anilide cinnamique. R. MARQUIS.

Réduction complète de l'éther benzylacétylacétique; Julius TAFEL et Hans HAHN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3312-3318; 20.6.07).

— La réduction électrolytique s'effectue sur plomb en solution alcool-sulfurique. Parmi les nombreux corps possibles (14 au moins), on a obtenu les suivants : (I) *éther β-benzyl-γ-ox-isobutyrique*; (II) *éther β-benzyl-butyrique*; (III) *β-benzyl-α.γ-dicéto-butane normal*; (IV) *éther benzylbutyléthylque*; (V) *β-benzyl-butane*.



Après réduction ces divers produits sont séparés par un traitement décrit en détail dans le mémoire. Les trois derniers corps qui sont nouveaux ont les propriétés suivantes :

III. Huile jaune, mobile, d'odeur éthérée bouillant à 76-81° dans le vide obtenu par l'air liquide et le charbon de bois; phénylhydrazone, f. 149. — IV. Huile incolore. Eb. 156-162°. — V. Liq. mobile d'odeur aromatique. Eb. 203-204° (750 mm.).

Rendements obtenus pour 105 gr. de produit primitif : I (5,2 gr.); II (?); III (0,2 à 2,5 gr.); IV (0^{gr},4); V (6,5 gr.). C. MARIE.

L'éthérification des acides o-, m- et p-nitrobenzoïques par l'alcool et l'acide chlorhydrique; Anton KAILAN (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 186-217; 30.1.1907). — La vitesse d'éthérification de l'ac. o-nitrobenzoïque, en sol. dans l'alcol absolu, est proportionnelle à la concentration de l'ac. HCl. Cette vitesse est tellement faible qu'il est nécessaire de tenir compte de la formation de chlorure d'éthyle; la vitesse de formation de ce dernier a été mesurée.

En ce qui concerne les ac. m- et p-nitrobenzoïques, la vitesse d'éthérification n'est proportionnelle à la concentration de HCl qu'en sol. dans l'alcool absolu. Dans l'alcool aqueux, elle croît plus rapidement que la concentration de HCl.

La constante de vitesse de l'éthérification peut s'exprimer en fonction de la concentration de HCl : c et de la concentration w de l'eau, au moyen d'une équation de la forme :

$$\frac{1}{k} = A + \frac{A_1}{c} + \left(B + \frac{B_1}{c} + \frac{B_2}{c^2} \right) w + \left(C + \frac{C_1}{c} + \frac{C_2}{c^2} \right) w_2$$

A, B et C étant des constantes expérimentales.

La saponification de l'éther formé (dans le cas des ac. m. et p.) par l'eau ou par HCl est si lente, relativement à la vitesse d'éthérification qu'on peut pratiquement n'en pas tenir compte.

R. MARQUIS.

Recherches sur les acides oxytoluïques ; Th. ZINCKE et H. FISCHER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 350, p. 247-260 ; 12.1906). — Etude de la bromuration et de la nitration de l'acide p-oxy-o-toluïque.

L'acide p-oxy-o-toluïque, $C^6H^3(CH^3)_1(CO^2H)_2(OH)_4$, se prépare en chauffant 12 heures, à 260-280°, 10 kg de β -naphtoldisulfonate-6.8 (?) de K avec 40 kg de lessive de soude à 50 0/0. Il crist. dans H^2O , en aig. fus. à 182°. L'action du brome, en solution acétique à froid, fournit l'acide dibromo-3.5-oxy-4-o-toluïque ; ce dernier cristallise dans H^2O ou C^6H^6 en aig. fus. à 141° et dans l'acide acétique en aig. qui renferment de l'acide acétique, et qui fondent à 90° ; sel d'Ag, crist. en aig. ; dérivé acétylé, crist. dans un mélange de C^6H^6 et d'éther de pétrole en aig. fus. à 125° ; éther méthylique, crist. dans CH^4O en aig. fus. à 108-109°. L'acide p-oxy-o-toluïque, traité par Br au bain-marie, fournit l'acide tribromo-3.5.6-oxy-4-o-toluïque, $C^6(CH^3)_1Br_{3.5.6}^3(CO^2H)_2(OH)_4$; il crist. dans H^2O ou C^6H^6 en aig. fus. à 193-194°, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique ; son sel d'Ag est un précipité qui noircit rapidement à la lumière ; NO^3H le transforme en un acide dinitré, se décomposant à 200° ; dérivé acétylé, crist. dans l'acide acétique en prismes fus. à 176°. Chauffé avec un excès de brome à 120-125°, il fournit le pseudobromure de l'acide tribromo-3.5.6-oxy-4-o-toluïque,



crist. dans C^6H^6 en aig. fus. à 168°, solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique ; dérivé acétylé, crist. dans C^6H^6 en aig. fus. à

198-199°. Traité par $\text{CH}_3\text{O} + \text{SO}^3\text{H}^2$ il fournit l'éther méthylique, $\text{C}^6(\text{CH}_3\text{OCH}_3)_1\text{Br}_{3.5.6}(\text{CO}^3\text{H})_2(\text{OH})_4$, aig. fus. à 145-146°, crist. dans l'acide acétique dilué avec H_2O en prismes fus. à 114-115°. Le pseudobromure chauffé à 140° avec un excès de brome fournit un *perbromure*, $\text{C}^6(\text{CH}_3\text{Br})_1\text{Br}_{3.5.6}(\text{CO}^3\text{H})_2(\text{OH})_4\text{Br}^2$, aig. rouges stables à la temp. ordinaire, décomp. par la chaleur avec perte de Br^2 .

Le pseudobromure, par ébullition avec l'acétone, ou par contact avec une solution de soude à 10 0/0 à la température ordinaire,

fournit le *tribromo-p.-oxyphthalide*, $\text{C}^6\text{Br}_{3.5.6}(\text{OH})_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{O}$, crist.

dans l'acide acétique ou dans l'alcool en aig. fus. à 207°, peu sol. dans C^2H^6 ; *sel de Na* crist. en aig. blanches peu sol. dans H_2O ; *dérivé acétylé* crist. dans l'acide acétique en aig. fus. à 222-223°. L'aniline donne avec le pseudobromure l'anile du *tribromo-p.-*

oxyphthalide, $\text{C}^6\text{Br}_{3.5.6}(\text{OH})_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{N}-\text{C}^6\text{H}^5$, crist. dans l'acide acétique en aig. fus. à 224°; *dérivé acétylé* fus. à 225-226°.

La nitration de l'acide p.-oxy-o.-toluïque fournit un mélange de deux dérivés mononitrés qui se séparent facilement en profitant de ce que l'un d'eux seulement peut être éthérifié. L'*acide nitro-3-oxy-4-o.-toluïque*, $\text{C}^6(\text{CH}_3)_1(\text{CO}^3\text{H})_2(\text{OH})_4(\text{NO}^2)_3$, qui ne se laisse pas éthérifier, crist. dans l'alcool ou dans l'acide acétique en prismes jaunes fus. à 197°; *sels alcalins*, jaune rougeâtre; *sel de Ba*, précipité rouge orangé; *dérivé acétylé*, fus. à 139-140°. L'*acide nitro-5-oxy-4-o.-toluïque*, crist. dans l'alcool dilué en aig. jaunes, fus. à 160°; *éther méthylique*, $\text{C}^6\text{H}^5\text{NO}^5$, crist. dans CH_3O dilué en lamelles jaunes fus. à 99°.

La nitration de l'acide dibromo-oxytoluïque, ou la bromuration de l'acide nitro-3-oxy-4-o.-toluïque fournit l'*acide nitro-3-bromo-5-oxy-4-o.-toluïque*, $\text{C}^6\text{H}(\text{CH}_3)_1\text{Br}_2(\text{CO}^3\text{H})_2(\text{OH})_4(\text{NO}^2)_3$, crist. dans l'alcool dilué en aig. jaunes fus. à 208°. Réduit par $\text{Sn} + \text{HCl}$, il fournit l'*amino-4-bromo-5-p.-crésol*, fus. à 93°. Réduit par la poudre de Zn en solution neutre, ou par les sulfures alcalins, il fournit l'ac. *amino-4-bromo-5-oxy-4-o.-toluïque*, crist. dans H_2O en aig. incolores fus. à 179-180°; *dérivé diacétylé* fus. à 189-190°.

P. CARRÉ.

Sur la coloration des fulgides et d'autres combinaisons non saturées; Hans STOBBE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 349, p. 333-379; 9. 1906). — L'auteur donne le nom d'*acides fulgéniques* aux acides

butadiènedicarboniques, et le nom de *fulgides* aux anhydrides correspondants. Il étudie les rapports entre les colorations de ces différents corps et leur constitution. Il rappelle tout d'abord que : l'acide tétraméthylfulgénique $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CO}^2\text{H})-\text{C}(\text{CO}^2\text{H})=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ est incolore, ainsi que le fulgide correspondant ; l'acide triméthylphénylfulgénique $(\text{C}^6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CO}^2\text{H})-\text{O}(\text{CO}^2\text{H})=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ est incolore, le fulgide est jaune soufre ; l'acide α,α -diméthyl- δ,δ -diphénylfulgénique $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CO}^2\text{H})-\text{C}(\text{CO}^2\text{H})=\text{C}(\text{C}^6\text{H}_5)_2$ est incolore, le fulgide est jaune citron ; l'acide α,δ -diphénylfulgénique est incolore, le fulgide est jaune citron ; l'acide α,δ,δ -triphénylfulgénique est jaune, le fulgide est rouge orangé ; l'acide tétraphénylfulgénique est orangé, le fulgide est rouge sang.

On voit que les fulgides sont plus colorés que les acides correspondants. Ce changement de coloration peut s'expliquer de la façon

suivante : Si l'on envisage les fulgides
$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ | \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{R}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}$$
 comme des

dicétones dérivées du tétrahydrofurfurane, on peut, par comparaison des noyaux du tétrahydrofurfurane et du tétrahydrobenzène, regarder ces composés comme des *o* ou des *p*-quinones du tétrahydrofurfurane, lesquelles doivent être colorées. Ces colorations sont sans doute aussi en rapport avec la présence des liaisons non saturées dans la molécule de ces composés ; l'auteur se propose de revenir sur cette question.

Il termine par une étude du spectre de ces composés en solution chloroformique. Le tétraméthylfulgide ne présente aucune bande d'absorption. Le phényltriméthylfulgide montre une bande d'absorption dans l'extrême violet.

Les bandes d'absorption du diphényldiméthylfulgide se rapprochent des raies du strontium ; celles du triphénylfulgide, des raies du thallium ; enfin, celles du tétraphénylfulgide se trouvent dans le violet, le bleu, le vert et vont jusqu'au jaune. L'introduction d'un groupe phényle dans le fulgide déplace les bandes d'absorption de 58 μ vers le rouge. On trouvera dans le mémoire original les tableaux de ces spectres.

P. CARRÉ.

Sur les dérivés bromés du *p*-oxystilbène ; Th. ZINCKE et W. GEIBEL (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 349, p. 107-123 ; 8.1906). — Le *p*-oxystilbène se prépare en décomposant l'acide *p*-oxyphénylcinnamique par la chaleur.

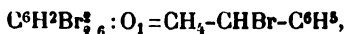
L'acide α -*p*-oxyphénylcinnamique, $\text{OH}.\text{C}^6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CO}^2\text{H})-\text{C}^6\text{H}_5$, s'obtient en faisant réagir le phénylacétate de Na (10 p.) sur l'al-

déhyde benzoïque (10 p.) en présence d'anhydride acétique (50 p.); il crist. dans l'alcool en aig. blanches fus. à 223°, avec départ de CO²; *dérivé acétylé*, C¹⁷H¹⁴O⁴, fus. à 174°, *éther méthylique*, C¹⁶H¹⁴O³, fus. à 168-169°, *éther méthylique du dérivé acétylé*, C¹⁸H¹⁶O⁴, fus. à 108°; dans la prépar. précéd., il se forme aussi 10 0/0 de p-oxystilbène. Le p-oxystilbène OH-C⁶H⁴-CH=CH-C⁶H⁵ crist. dans C⁶H⁶ ou l'acide acétique en lamelles fus. à 189°, sol. dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique; *sels de K et Na* très peu solubles dans l'eau à froid; *dérivé acétylé*, fus. à 152°.

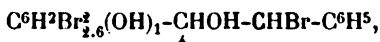
Le pseudodibromure du p.-oxydibromostilbène,



obtenu par l'action de Br sur le p-oxystilbène en solution acétique, crist. dans l'acide acétique en aig. incolores, fus. à 201° en se décomp., solubles dans l'acétone, l'éther, C⁶H⁶. Les alcools méthylique et éthylique le transforment à froid en dérivés alcoylés qui n'ont pu être purifiés. Son *dérivé acétylé*, C¹⁶H¹⁶Br⁴O³, crist. dans l'alcool en lamelles blanches fus. à 182°. Sa solution acétonique diluée avec H²O fournit la tribromo-éthylidène-dibromoquinone,

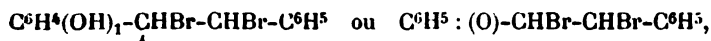


poudre amorphe jaune, se ramollissant à 140°, fus. à 190°, décomp.; et le dibromo-oxydiphényl-bromo-oxy-éthane,



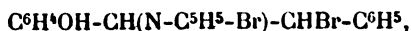
crist. dans l'acide acétique en aig. blanches fus. à 170°; *dérivé mono-acétylé*, C⁶H³Br²:O.CH(OC²H³O)-CHBr-C⁶H⁵, fus. à 135°; *dérivé diacétylé*, C¹⁸H¹⁵Br³O⁴, fus. à 142-143°. — Le tétrabromop-oxystilbène réduit par SnCl², fournit le dibromo-p-oxystilbène, C⁶H²Br^{2.6}(OH)₄-CH=CH-C⁶H⁵, crist. dans C⁶H⁶ en aig. fus. à 150°, solubles dans l'alcool, acide acétique, éther; *dérivé acétylé* fus. à 130-131°. — Avec la pyridine, il forme un produit d'addition, C⁶H³Br²(OH)CH(N.C⁵H⁵.Br)-CHBr-C⁶H⁵, poudre cristalline fus. à 194°, en se décomposant; il est décomposé par les alcalis avec formation d'une substance quinonique rouge.

Le p.-oxydibromostilbène,



obtenu par l'action du Br sur la solution étherée du p-oxystilbène à — 15°, forme une poudre crist. blanche, fus. à 161° en se dé-

comp., insoluble dans les alcalis ; réduit par SnCl_2 , il régénère le p.-oxystilbène ; son *dérivé acétylé*, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Br}^2\text{O}^2$, fond à $190-192^\circ$ (décomp.). — La *bromo-éthylidènequinone* $\text{C}^6\text{H}^4 : (\text{O})=\text{CH}-\text{CHBr}-\text{C}^6\text{H}^5$ est une poudre amorphe, jaune. Le p.-oxydibromostilbène forme avec la pyridine le produit d'addition



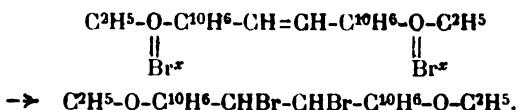
aig. blanches fus. à 175° , décomp.

P. CARRÉ.

Sur l'addition des halogènes et des hydracides perhalogénés aux combinaisons oxygénées ; A. HANTZSCH et O. DENSTORFF (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 349, p. 1-44 ; 8.1906).

— Un grand nombre de substances oxygénées peuvent former, avec les halogènes et les hydracides perhalogénés, des produits d'addition. La quantité d'halogène fixée est variable avec la substance et avec les conditions de l'addition. Les produits formés sont en général peu stables, on peut les précipiter à l'état amorphe de leurs solutions par un dissolvant approprié, et même les obtenir à l'état cristallin lorsque la précipitation est lente. En solution, ils sont toujours plus ou moins dissociés ; on peut dire d'une manière générale pour les dérivés iodés, que l'iode est au moins partiellement sous la forme de produit d'addition si la solution est brune ; il est à l'état libre si la solution est violette.

Dans le cas de l'action du brome sur le diéthoxynaphtostilbène, il se produit une coloration brune avant la formation du dibromure de diéthoxynaphtostilbène incolore. Il se forme probablement tout d'abord un produit d'addition à l'oxygène, cristallisable, qui se transforme en dérivé dibromé :

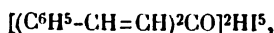


L' α -diéthoxynaphtostilbène se présente sous deux formes isomères. Il est blanc et peu stable, lorsqu'il se dépose de sa solution diluée dans un solvant à point d'ébullition élevée ; il est jaune, quand il se dépose de ses solutions concentrées. Ces deux modifications donnent des solutions jaunes fluorescentes ; elles prennent une coloration jaune intense par addition de CS_2 . Elles se comportent comme des isomères physiques, au contraire des deux variétés du dibenzoyléthylène qui se comportent comme des isomères stéréochimiques. La solution de l' α -diéthoxynaphtostilbène dans

CS_2 , C_6H_6 , CHCl_3 forme avec I et Br : l' α -diéthoxynaphthostilbène tétraiodé $\text{C}^8\text{H}_5\text{O}(\text{I})_2.\text{C}^{10}\text{H}_6-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}^{10}\text{H}_6.\text{O}(\text{I})_2\text{C}^8\text{H}_5$, précipité brun se décomp. à $130-135^\circ$; le dibromure d' α -diéthoxynaphthostilbène tétraiodé, $[\text{C}^8\text{H}_5.\text{O}(\text{I})_2.\text{C}^{10}\text{H}_6-\text{CHBr}]_2$, est une poudre brun rouge fus. à $146-152^\circ$ (décomp.) ; le dibromure d' α -diéthoxynaphthostilbène perbromé $(\text{C}^8\text{H}_5.\text{O}(\text{Br})_2.\text{C}^{10}\text{H}_6-\text{CHBr})_2$ (?), précipité noir se décomp. à $80-95^\circ$, a donné à l'analyse des chiffres trop faibles de Br ; l' α -diéthoxynaphthostilbène perbromé, $[\text{C}^8\text{H}_5.\text{O}(\text{Br})_2-\text{C}^{10}\text{H}_6-\text{CH}]_2$, masse noire, se forme par addition d'une solution diluée de brome dans l'acide acétique à l' α -diéthoxynaphthostilbène humecté d'acide acétique. — Le dixanthylène a fourni : le dixanthylène tétraiodé, $\text{I}_2\text{O}(\text{C}^6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}^6\text{H}_4)_2\text{OI}_2$, poudre cristalline noire fus. à $135-140^\circ$ avec décomp. ; il peut fixer une nouvelle quantité d'iode pour former des périodures dont les compositions se rapprochent d'un octo-iodure, $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}_8\text{I}_8$, et d'un déca-iodure, $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}_8\text{I}_{10}$. Le dixanthylène tétrabromé, $\text{Br}_2\text{O}(\text{C}^6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}^6\text{H}_4)_2\text{OBr}_2$, précipité rouge brique, se décomp. à $215-220^\circ$. — La diméthylpyrone forme avec l'iode un produit d'addition dont l'existence a été démontrée par cryoscopie dans le bromure d'éthylène, mais qui n'a pu être isolé. Avec le brome dissous dans l'éther aqueux, elle fournit la bis-diméthylpyrone hydrotribromée,



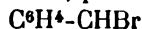
crist. dans l'acide acétique ou CHCl_3 en aig. orangées fus. à $140-142^\circ$. — La bis-dibenzylidène-acétone hydripenta-iodée,



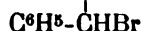
obtenue par l'action de $\text{I}+\text{HI}$ en solution benzénique, est un précipité brun se décomp. à $122-128^\circ$. — La bis-dianisylidène-acétone hydripenta-iodée, $(\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^3)^2\text{HI}^5$, est une poudre gris foncé se décomp. à $137-142^\circ$, qui, traitée par l'éther ou l'acide acétique, abandonne de l'iode et laisse la bis-dianisylidène-acétone hydrotri-iodée, prismes rouge violet fus. à $165-167^\circ$. La mono-anisylidène-acétone hydripenta-iodée $(\text{C}^{11}\text{H}^{19}\text{O}^3)^2\text{HI}^5$ crist. en lamelles brunes se décomp. à $116-122^\circ$.

P. CARRÉ.

Etudes dans la série de l'anthracène ; Eduard LIPPMANN et Rodolfo FRITZSCH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 52-64 ; 30.1.



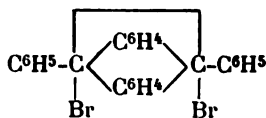
1907). — I. Le dibromodibenzylanthracène $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}_5-\text{CHBr} \end{array} \text{C}^6\text{H}_4$ forme



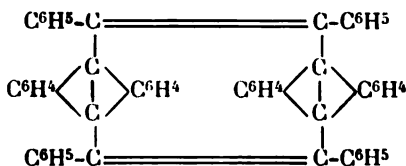
des cristaux jaunes f. à 212° , peu sol. dans CS_2 , sol. dans le benzène, $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{Br}$ et le chloroforme. L'action de l'acétate d'argent le transforme en *diacétate* fusible à 252° , peu sol. dans l'éther et l'alcool, sol. dans le benzène et l'ac. acétique ; ces sol. ont une belle fluorescence bleue. Par saponification, on obtient un *mono-acétate* $\text{C}^{18}\text{H}^{30} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O-COCH}_3 \end{smallmatrix}$ qui crist. en aig. rougeâtres f. à 216° . Le

dibenzoate correspondant est en aig. blanches f. à 285° , sol. dans l'éther, le benzène, le chloroforme, peu sol. dans l'alcool et la ligroïne. Le *dinitrate*, obtenu en traitant le dibromure par le nitrate d'Ag est en cristaux jaunes f. à 177° et se décomposant vers cette temp. en aldéhyde benzoïque, NO et anthraquinone. Le *diéthoxydibenzylanthracène* résulte de l'action de l'alcool sur le dér. dibromé, au sein du benzène ; il fond à 220° , est sol. dans le benzène et le chloroforme avec une fluorescence bleue, peu sol. dans l'alcool, l'éther, la ligroïne. Le *diphénylaminodibenzylanthracène* forme des cristaux jaunes f. à 263° , peu sol. dans tous les solvants.

II. Chauffé à 212° , le dibromodibenzylanthracène perd HBr et laisse une substance qui, après crist. dans l'ac. acétique f. à 99° . Cette substance dont la constitution est



donne par réduction au zinc en poudre et à l'ac. acétique du dibenzylidène-anthracène. — L'action de la phénylhydrazine en sol. benzénique bouillante sur le dibromodibenzylanthracène conduit à un carbure $\text{C}^{56}\text{H}^{36}$ dont la constitution serait la suivante :



Ce carbure forme des cristaux jaune clair (acétone) f. à 197° , sol. dans CS_2 , CHCl_3 , C^6H_6 , peu sol. dans l'ac. acétique, l'alcool, l'éther. Il donne un *produit d'addition tétrabromé* f. à 215° dont la réduction (Zn en poudre et ac. acétique) conduit au dibenzylidène-anthracène dimoléculaire $\text{C}^{56}\text{H}^{40}$; ce dérivé tétrabromé se transforme par action de l'alcool en *dérivé tétra-éthoxylé*, f. à 218° .

R. MARQUIS.

Sur la représentation dans l'espace des composés polynucéaires ; Félix KAUFLE (Lieb. Ann. Chem., t. 351, p. 151-160 ; 30.1.1907). — Le diamino-2.7-naphtalène se condense avec une seule molécule de chlorodinitrobenzène ou de chlorure de picryle. Dans ce dernier cas, on obtient une trinitrophénylnaphtylènediamine crist. en aig. jaunes f. à 212°. Dans le premier cas, on obtient une dinitrophénylnaphtylènediamine f. à 227°.

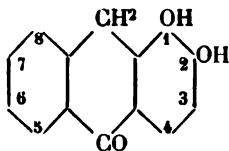
Il est connu que l'acide anthraquinonedisulfonique-2.6, chauffé avec de l'ammoniaque à 190°, fournit la diamino-2.6-anthraquinone. La même réaction, effectuée avec l'ac. anthraquinonedisulfonique-2.7 donne seulement l'acide amino-2-anthraquinonesulfonique-7.

L'auteur voit la cause de ces réactions, limitées à un seul groupement, dans un empêchement stérique provenant du voisinage des positions 2 et 7 dans les noyaux naphtalénique et anthracénique.

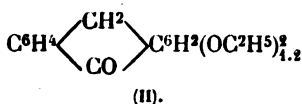
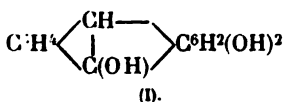
R. MARQUIS.

Sur la méthylation des oxy-anthraquinones ; C. GRAEBE (Lieb. Ann. Chem., t. 349, p. 201-231 ; 9.1906). — L'oxhydryle des anthraquinones se trouvant en position 1 ne se laisse pas, ou difficilement, métyler. On peut préparer les dérivés méthylés de cet oxhydryle en réduisant tout d'abord les oxyanthraquinones à l'état de désoxy-anthraquinones, qui se laissent métyler plus facilement, et en oxydant les dérivés obtenus.

Cette étude a permis de montrer que l'oxy-anthrurufine est une trioxy-1.2.5-anthraquinone, l'oxychrysazine, une trioxy-1.2.8-anthraquinone et que la désoxy-alizarine doit être représentée par la formule



En solution alcaline la désoxy-alizarine est vraisemblablement constituée par un mélange de dioxo-anthrone (formule précédente) et de son tautomère, le trioxo-anthracène (I)



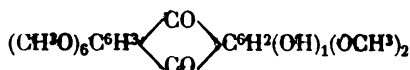
La méthylation de l'alizarine fournit un mélange d'éthers mono-

et diméthyliques. La matière colorante décrite par Boha (*D. ch. G.*, t. 23, p. 3739), est un mélange d'oxy-anthrarufine, de quinalizarine et d'oxy-anthrarufine sulfonée.

1° ÉTHERS DE L'ALIZARINE, DE LA FLAVOPURPURINE, DE L'OXY-ANTHRARUFINE ET DE L'OXYCHRYSAZINE (en collaboration avec Charles THODE).

— La *diméthoxy-1.2-anthrone* (désoxy-alizarine + $\text{SO}^4(\text{CH}_3)_2$) crist. dans l'alcool en aig. jaunes fus. à 150° , solubles dans l'éther, C_6H_6 et l'ac. acétique. — La *diéthoxy-1.2-anthrone* (II) se présente sous la forme d'aig. jaunes fus. à 128° . — L'*éther diméthylque de l'alizarine*, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{1,2}$, s'obtient en oxydant la

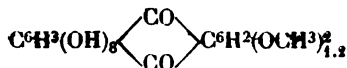
diméthoxy-anthrone par CrO_3 en solution acétique; il crist. en aig. jaunes fus. à 215° , sol. dans l'alcool chaud et C_6H_6 , dans SO^4H^2 avec coloration rouge. On ne peut l'obtenir par méthylation de l'éther mono-éthylque de l'alizarine. Il se forme en très faible quantité, à côté de l'éther monométhylque dans la méthylation de l'alizarine au moyen du sulfate de méthyle. La déméthylation partielle de cet éther par les alcalis à 130° ou par HBr ou SO^4H^2 fournit toujours la méthoxy-2-oxy-1-anthraquinone. — L'*éther diéthylque de l'alizarine*, se forme en très faible quantité dans l'action du sulfate de méthyle sur l'alizarine; on le prépare en oxydant la diéthoxy-1.2-anthrone; il crist. en aig. jaunes fus. à 162° . — L'*éther diméthylque-2.6 de la flavopurpurine*



(sel de Na de la flavopurpurine + $\text{SO}^4(\text{CH}_3)_2$ en excès à 60° pendant 1 heure), crist. dans un mélange de CHCl_3 et CS_2 en aig. jaunes fus. à 239° ; il se forme aussi quand on traite l'éther triméthylque par SO^4H^2 à 80°B° à 100° ; son *dérivé acétylé*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$, fond à 210° . — L'*éther triméthylque de la flavopurpurine* s'obtient en oxydant la triméthoxy-anthrone ($\text{SO}^4(\text{CH}_3)_2$ + désoxyflavopurpurine); il cristallise dans l'alcool en aig. fus. à $226-226^\circ$. —

L'*oxy-anthrarufine* $(\text{OH})_5\text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_{1,2}$ se prépare en chauffant 2 kilogr. d'anthrufine avec 15 l. de soude (45°B) et 800 gr. NO_3Na , pendant 24 heures à $180-185^\circ$; elle crist. dans l'acide acétique en aig. rouge foncé fus. à $273-274^\circ$, son *triacétate* crist. dans l'alcool en aig. jaunes fus. à 229° . L'*éther méthylque-2 de l'oxy-anthrarufine* $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_1(\text{OCH}_3)_2$ (oxy-

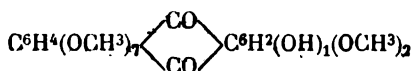
anthrarufine en solution alcaline + $\text{SO}^4(\text{CH}^3)^2$ en excès), crist. dans l'alcool en aig. jaunes fus. à 202° . La *trioxy-1.2-5-anthrone* (oxyanthrarufine réduite par la poudre de Zn en solution ammoniacale), fond à 258° après cristallisation dans l'alcool; son *éther monométhylque* fond à 140° . — L'*oxychrysazine*



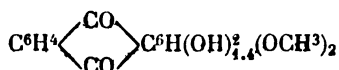
crist. en aig. orangées fus. à 230° ; son *triacétate*, fond à $218-219^\circ$. Son *éther triméthylque* crist. dans CH^4O , fond à 157° ; chauffé avec SO^4H^2 , il fournit l'*éther diméthylque-2.8*, crist. jaune foncé, fus. à 195° . Par méthylation directe de l'*oxychrysazine*, on obtient l'*éther monométhylque-2*, aig. jaune orangé fus. à 220° .

2° ÉTHERS MÉTHYLIQUES DE L'OXY-2 ET DE L'OXY-1-ANTHRAQUINONE, DE L'ANTHRAPURPURINE, DE LA PURPURINE ET DE LA XANTHOPURPURINE (en collaboration avec Heinrich BERNHARD). — La *méthoxy-2-anthraquinone* (oxy-2-anthraquinone en solution alcaline + $\text{SO}^4(\text{CH}^3)^2$) fond à $186,5$; elle n'est pas hydrolysée par SO^4H^2 au bain-marie. — La *méthoxy-1-anthraquinone* se forme quand on chauffe à 200° le sel de Na de l'érythroxy-anthraquinone avec le sulfate de méthyle et de K; elle s'obtient plus facilement par oxydation de la méthoxy-1-anthrone; elle forme des crist. jaunes fus. à $169,5$, solubles dans C^6H^6 et CHCl^3 , peu sol. dans l'alcool. La *méthoxy-1-anthrone* fond à 105° . — L'*anthrapurpurine* pure fond à 369° , son *triacétate* fond à $223-224^\circ$.

L'*éther diméthylque-2.7 de l'anthrapurpurine*



(solution alcaline d'anthrapurpurine + 4 mol. $\text{SO}^4(\text{CH}^3)^2$) crist. dans C^6H^6 , fond à 241° ; il se forme aussi quand on chauffe l'*éther triméthylque* avec SO^4H^2 au b.-m. L'*éther triméthylque de l'anthrapurpurine*, obtenue par oxydation de la triméthoxy-anthrone, crist. dans l'alcool en aig. jaunes fus. à 201° , solubles dans C^6H^6 et CHCl^3 . — L'*éther monométhylque-2 de la purpurine*,



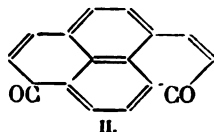
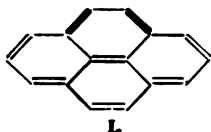
obtenu en chauffant à 160° le sel trisodique de la purpurine avec 3 mol. $\text{SO}^4(\text{CH}^3)^2$, cristallise dans le benzène en crist. rouge

orangé, fus. à 240° . — La *purpuroxanthine*, préparée en réduisant la purpurine de la même façon que l'alizarine, crist. dans C^6H^6 , fond à $260-263^{\circ}$; par méthylation, elle fournit : l'*éther monométhylque-3 de la purpuroxanthine*, $C^{15}H^{10}O^4$, fus. à 193° après cristallisation dans l'acétone, et l'*éther diméthylque de la purpuroxanthine* $C^{16}H^{12}O^4$, aig. jaunes fus. à $150-153^{\circ}$. — Les essais de méthylation de la leucoquinizarine n'ont donné aucun résultat.

P. CARRÉ.

Sur la structure du pyrène; Guido GOLDSCHMIEDT (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 218-232; 30.1.07). — L'auteur, après avoir exposé les idées émises jusqu'ici sur la constitution du pyrène, montre que ce carbure doit être considéré réellement comme un carbure coloré. Les divers moyens qu'il a employés pour essayer de lui enlever sa couleur jaune ont échoué. Il montre d'autre part que la plupart des dérivés connus du pyrène sont également colorés.

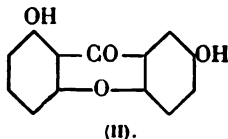
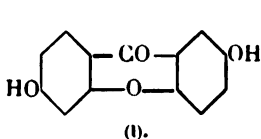
Il propose, en conséquence, pour le pyrène la formule I.



Cette formule, quinoïdique, rend bien compte des propriétés du carbure.

La pyrène-quinone aurait alors la formule II. R. MARQUIS.

Synthèse de l'euxanthone; Fritz ULLMANN et Léon PANCHAUD (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 350, p. 108-117; 10.1906). — Graebe a montré que l'euxanthone doit être représentée par l'une des deux formules (*Bull. (3)*, t. 2, p. 562; 1889).



Cette euxanthone se comportant à la méthylation comme la monoxy-1-xanthone, Kostanecki admet la formule II (*Bull. (3)*, t. 8, p. 642; 1892). — Les auteurs confirment cette manière de voir en effectuant la synthèse de l'euxanthone par condensation de l'acide chloro-6-méthoxy-2-benzoïque avec le sel de K de la mono-métho-

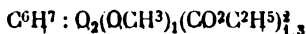
xyhydroquinone, en présence de poudre de cuivre; il se forme ainsi de la diméthoxyxanthone qu'il suffit de saponifier.

L'acide chloro-6-méthoxy-2-benzoïque a été préparé à partir de l'o.-dinitrotoluène. Ce dernier est tout d'abord transformé en o-chloro-amino-toluène, qui par diazotation conduit au *chloro-6-oxy-2-toluène*, fus. à 86°, distillant à 225°. Le *chloro-6-méthoxy-2-toluène*, huile incolore distillant à 213°,5, fournit par oxydation l'acide *chloro-6-méthoxy-2-benzoïque*, aig. blanches, fus. à 141°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Par condensation avec le phénol, il fournit la *méthoxy-1-xanthone*, crist. dans un mélange de benzène et de ligroïne en aig. fus. à 138°, sol. dans l'alcool avec une fluorescence bleue; par saponification elle fournit l'oxy-1-xanthone de Michael, fus. à 147°. — La *diméthoxy-euxanthone* crist. dans la ligroïne en aig. incolores fus. à 149°,5; l'*euxanthone* crist. dans le toluène en aig. jaunes fus. à 240°.

P. CARRÉ.

Synthèses effectuées avec les éthers des acides des cétones cycliques ; Arthur KOTZ (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 350, p. 204-228; 10.1906). — 1° *Synthèse de l'isopropyl-1-cyclohexanone-2 et de la m.-menthanone-2, à partir de la cyclohexanone* (en collaboration avec A. MICHELS). — 50 gr. de cyclohexanone sont dissous dans une solution d'éthylate de Na (150 cc. d'alcool et 11^{gr},7 de Na), puis additionnés de 75 gr. d'éther oxalique; le mélange est abandonné une nuit dans un endroit frais. On traite par SO⁴H² dilué et on chauffe l'huile qui se sépare à 95-100° dans le vide; il se produit un départ de CO et le prod. distille à 108° sous 11 mm. Le *cyclohexanone-2-carbonate d'éthyle-1* C⁶H⁹: O₂(CO²C²H⁵)₁ est une huile incolore. Le produit de la réaction additionné de SO⁴H² dilué, puis traité par la vapeur d'eau, abandonne par refroidissement l'*acide cyclohexanone-2-oxalique-1*, C⁶H⁹: O₂(CO-CO²H)₁, crist. fus. à 121°, sol. dans l'eau, l'alcool et l'éther à chaud; *éther éthylique* dist. à 165° sous 17 mm. — Le *méthyl-1-cyclohexanone-2-carbonate d'éthyle-1*, C⁶H⁸: O₂(CH³)₁(CO²C²H⁵)₁ (cyclohexanone-carbonate d'éthyle + CH³I + CH³ONa), est une huile incolore distillant à 113° sous 11 mm.; *semicarbazone* fus. à 152°. — L'*isopropyl-1-cyclohexanone-2 carbonate d'éthyle-1* est une huile incolore distill. à 132° sous 15 mm.; *semicarbazone*, fus. à 151°. Soumise à l'ébullition pendant 6 heures avec KOH en solution dans CH⁴O, elle fournit l'*isopropyl-1-cyclohexanone-2*, huile incolore, dist. à 92° sous 15 mm.; odeur de menthone, se combine à SO³NaH; *semicarbazone* fus. à 187°.

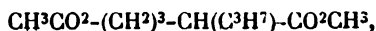
Le méthyl-1-cyclohexanone-2-dicarbonate d'éthyle-1,3



(condensation du méthyl-1-cyclohexanone-2-carbonate d'éthyle-1 avec l'oxalate d'éthyle en présence du Na et départ de CO à 100°) est une huile incolore dist. à 160° sous 10 mm., *semicarbazone* fus. à 239°. Traité par C^3H^7I , il fournit le *méthyl-1-isopropyl-3-hexanone-2-dicarbonate d'éthyle-1,3*, $C^8H^6.O_2(CH^3)_1(C^3H^7)_3(CO^2C^2H^5)_{1,3}$, huile incolore et inodore, dist. à 165° sous 10 mm., qui ne forme pas de semicarbazone. Cet éther soumis 8 à 10 heures à l'ébullition avec KOH en solution dans CH^4O fournit la *méthyl-1-isopropyl-3-hexanone-2* (*m.-menthanone-2* ou *m.-menthone*), huile incolore à forte odeur de menthone, dist. à 82° sous 10 mm.; $D_{15}=0,9128$; se combine à SO^3NaH ; ne donne ni semicarbazone, ni oxime.

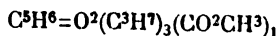
Au cours de ce travail, les auteurs ont remarqué que la cyclohexanone substituée en ortho par les groupes CH^3 et C^3H^7 ne donne pas de semicarbazone; la présence d'un groupement alcoylé ou carboxylé en ortho, ou encore de ces deux groupements sur un même C ou sur les deux C en ortho, n'influence pas la formation de semicarbazones. S'il se trouve un groupement alcoylé et deux carboxyles en ortho, la semicarbazone ne se forme que lentement.

2° SYNTHÈSE DE LA MÉTHYL-1-ISOPROPYL-3-CYCLOPENTANONE-2 (DIHYDROCAMPHORONE OU DIHYDROPULÉGONE) À PARTIR DU CYCLOPENTANONE-2-CARBONATE D'ÉTHYLE-1 (en collaboration avec P. SCHULER). — Le cyclopentanone-2-carbonate d'éthyle ne peut se préparer à partir du cyclopentanone-oxalate d'éthyle. Ce dernier ne perd pas de CO par l'action de la chaleur. Il a été prép. par le procédé Dieckmann. — L'*isopropyl-1-cyclopentanone-2-carbonate de méthyle-1*, $C^5H^6.O_2(C^3H^7)_1(CO^2CH^3)_1$ (C^3H^7I + cyclopentanone-carbonate de méthyle + Na), est une huile distillant à 112° sous 11 mm.; *semicarbazone*, fus. à 193-194°. L'*isopropyl-1-cyclopentanone-2-carbonate d'éthyle-1* dist. à 119° sous 12 mm. Ces éthers, chauffés avec des solut. de CH^3ONa et de C^3H^5ONa , fournissent par rupture du noyau l'*α-isopropyladipate de méthyle*,



huile dist. à 132-133° sous 15 mm.; et l'*α-isopropyladipate d'éthyle*, dist. à 130-135° sous 12 mm. (non purifié). — L'*α-isopropyladipate*

de méthyle (13 gr.) chauffé à 75° avec Na (2^{gr}8) fournit l'*isopropyl-3-cyclopentanone-2-carbonate de méthyle-1*,



huile dist. à 116-120° sous 11 mm.; *semicarbazone*, fus. à 134-135°. L'*isopropyl-3-cyclopentanone-2-carbonate d'éthyle-1*, dist. à 128-129° sous 12 mm. L'*isopropyl-3-méthyl-1-cyclopentanone-2-carbonate d'éthyle-1*, ou dihydropulégénone-carbonate d'éthyle, $C^3H^5-O_2(C^3H^7)_3(CH^3)_1(CO^2C^2H^5)_1$ (isopropylcyclopentanone-carbonate d'éthyle + $CH^3I + Na$), est une huile dist. à 130-135° sous 12 mm. — L'*isopropyl-1-cyclopentanone-2* (ébullition de l'isopropylcyclopentanone-carbonate d'éthyle avec l'eau de baryte) est une huile dist. à 175-176° en se décomp. part., odeur de menthone; *semicarbazone* fus. à 183-184°. La *méthyl-1-isopropyl-3-cyclopentanone-2*, ou dihydropulégénone, est une huile dist. à 181-186° en se résinifiant, odeur de menthone; *semicarbazone* fus. à 193-194°, 5.

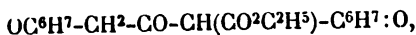
P. CARRÉ.

Sur les éthers dicarboniques des monocétone cycliques; Arthur KOTZ (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 350, p. 229-246; 10.1906). — Le MÉTHYL-1-CYCLOHEXANONE-3-DICARBONATE D'ÉTHYLE-4.4 (en collab. avec Albert HARTZER) (méthyl-1-cyclohexanone-3-carbonate d'éthyle-1 + chloroformiate d'éthyle + Na) est une huile jaune dist. à 221° sous 11 mm., à 232° sous 17 mm.; il ne donne pas de *semicarbazone*; avec la phénylhydrazine il donne une pyrazolone fus. à 242° déjà obtenue par Hesse; la soude concentrée le décompose en CO^2 et méthyl-3-cyclohexanone-1.

L'ÉTHER DIÉTHYLIQUE DE L'ACIDE CYCLOPENTANONE-2-CARBONIQUE-1-ACÉTIQUE-1 $C^5H^6:O_2(CO^2C^2H^5)_1(CH^3-CO^2C^2H^5)_1$, (en coll. avec P. SCHULER) (cyclopentanone-2-carbonate d'éthyle + $CH^3Br-CO^2C^2H^5 + Na$) est une huile dist. à 162-163° sous 14 mm., *semicarbazone*, fus. à 148-149°. L'*éther diméthylque*... $C^5H^6:O_2(CO^2CH^3)_1(CH^3-CO^2CH^3)_1$, dist. à 153-154° sous 12 mm., à 157-158° sous 17 mm.; *semicarbazone* fus. à 180-181°.

Cet éther méthylque, traité par NH^3 en solution dans CH^3O , fournit la *diamide* $C^5H^6:O_2(CONH^3)_1(CH^3-CONH^3)_1$, crist. fus. à 162-163°, solubles dans H^2O, CH^3O , insol. dans l'éther; avec la phénylhydrazine, il fournit une *pyrazolone* $C^{15}H^{16}O^3N^2$, crist. fus. à 146-147°. L'*acide cyclopentanone-acétique* $C^5H^7:O_2(CH^3-CO^2H)_1$, obtenu par ébullition de l'éther diéthylique précédent avec HCl dilué de son volume d'eau, fond à 50-51°; facilem. sol. dans l'éther, insol. dans C^6H^6 ; *éther éthylique*, huile, dist. à 129-130°

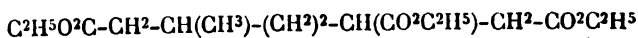
sous 18 mm., *semicarbazone* de l'éther éthylique, fus. à 173-174°; traité par Na, il fournit un produit de condensation, vraisemblablement l' α - γ -*dicyclopentanone-acétylacétate d'éthyle*,



huile épaisse, jaune, dist. à 240-260° sous 20 mm.; *semicarbazone* fus. à 191-192°. L'éther diéthylique de l'acide cyclopentanonecarboxy-acétique, traité par Na, fournit le *pentane-tricarbonate d'éthyle-1.4.5*, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2\text{C-(CH}^2\text{)}^3\text{-CH(CO}^2\text{C}^2\text{H}^5\text{)-CH}^2\text{-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, huile dist. à 188-189° sous 18 mm.; le *pentanetricarbonate de méthyle*, dist. à 180-181° sous 18 mm. L'acide *pentane-tricarbonique*, $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$, fus. à 81-84°, chauffé dans le vide, fournit un *anhydride*, $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$, crist. blanc, fus. à 95°, sol. dans H^2O , peu sol. dans l'éther et C^6H^6 .

L'ÉTHER DIÉTHYLIQUE DE L'ACIDE MÉTHYL-1-CYCLOHEXANONE-3-CARBONIQUE-4-ACÉTIQUE-4 $\text{C}^6\text{H}^7\text{:O}_3(\text{CH}^3)_1(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)_4(\text{CH}^2\text{-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)_4$ (en collab. avec A. BIEBER) (méthylcyclohexanone-carbonate d'éthyle + $\text{CH}^2\text{Cl-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ + Na) est une huile, dist. à 194-195° sous 12 mm.; *semicarbazone* fus. à 126-127°.

MÉTHYL-1-CYCLOHEXANONE-3-ACÉTATE D'ÉTHYLE-4 (en collab. avec Gustave KAYSER). — L'éther diéthylique précédent, traité par KOH en solution dans CH^4O , conduit à l'acide méthyl-1-cyclohexanone-3-acétique, dont l'éther est une huile dist. à 145-155° dans le vide (?); *semicarbazone* fus. à 116°. Le même éther diéthylique, traité par $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$, fournit le *méthyl-2-hexane-tricarbonate d'éthyle-1.5.6*,

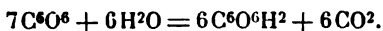


huile incolore, dist. à 215-218° dans le vide. L'acide *méthyl-2-hexane-tricarbonique-1.5.6*, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^6$, forme des crist. incolores fus. à 120°.

P. CARRÉ.

Contribution à l'étude du triquinoyle; Franz HENLE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 350, p. 330-343; 12.1906). — Le triquinoyle a été préparé par le procédé de Nietzki (*Bull.* (2), t. 45, p. 666), auquel l'auteur apporte quelques modifications de détail qui lui ont permis de doubler le rendement. C'est une poudre cristalline d'un blanc neigeux, fus. à 98°. Par ébullition avec une solution de chlorure de baryum il se produit un dégagement de CO^2 , et une précipitation de *rhodizonate-chlorure de baryum*, $\text{C}^6\text{O}^6\text{Ba.BaCl}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$,

ou $C^6[(OH)^3]^4 : (OBaCl)^3$; la quantité de CO^2 dégagé correspond à l'équation :



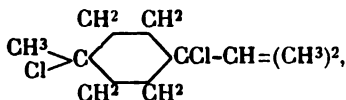
Le triquinoyl mis en contact, à froid, avec une solution saturée d'eau de baryte, fournit un sel rouge $C^6O^6.3H^2O.3BaOH$ qui, en présence d'un excès d'eau de baryte, se transforme dans le sel $C^6O^6.4H^2O.5Ba(OH)$, blanc; ce dernier, lavé à l'ac. acét., à l'eau et à l'alcool, laisse un sel blanc de compos. $C^6O^6.4H^2O.4Ba(OH)$; le sel rouge est décomposé par SO^4H^2 avec formation d'acide rhodizonique, le sel blanc fournit un acide qui n'a pu être isolé. Le sel $C^6O^6.4H^2O.5Ba(OH)$ (6 gr.), traité par 20 cc. d'une solution alcoolique d'acide sulfurique 2N, fournit, par addition de 20 cc. de $BaCl^2$ saturé à froid et 40 cc. d'acétate de Na à 10 0/0 à la liqueur obtenue, un précipité blanc de composition $C^6O^6.3H^2O.4Ba(OH)$.

Le triquinoyl se dissout dans l'éther, en présence de P^3O^5 , ou dans l'alcool méthylique additionné d'une trace d'HCl. La solution renferme probablement le triquinoyl anhydre $(CO)^6$. Cette même solution s'obtient en traitant par le brome le rhodizonate d'argent, $C^6O^6Ag^2 + 2Br = C^6O^6 + 2AgBr$. Le triquinoyl anhydre n'a pu être isolé. Par addition d'eau on reprecipite le triquinoyl hydraté.

P. CARRÉ.

Etude chimique de l'Erioduction glutinosum; Gustav MOSSLER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 233-254; 30.1.07). — Voyez (*Bull.* (4), t. 4, p. 506.)

Contribution à l'étude des terpènes et des huiles essentielles; O. WALLACH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 350, p. 141-179; 10.1906). — Le *terpinène*, en solution acétique peut fixer 2 mol. d'hydra-cide pour former le *chlorhydrate de terpinène* $C^{10}H^{16}.2HCl$ crist. dans CH^4O ; il fond à 51-52° et distille à 108-109° sous 10 mm.; le *bromhydrate*, $C^{10}H^{16}.2HBr$, fond à 58-59°; l'*iodhydrate*, fond à 76°. La constitution de ces dérivés doit être celle d'un dichloro-1.4-hexahydro-p.-cymène,



car ils peuvent régénérer le terpène, et on peut les obtenir à partir du sabinène, du thuyène et du terpinéol fus. à 69°. Leurs constantes physiques sont très voisines des dérivés correspondants du

dipentène, mais elles sont nettement différentes. Ils peuvent du reste subir des transpositions et donner des dérivés du dipentène.

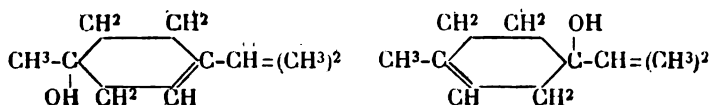
Le *terpinène pur* se prépare ainsi : 10 gr. de chlorhydrate ou de bromhydrate sont chauffés avec 20 cc. d'aniline ; la réaction terminée on ajoute 20 cc. d'acide acétique et on entraîne à la vapeur d'eau. L'huile distillée est purifiée par lavages à l'acide oxalique et entraînement à la vapeur d'eau, jusqu'à ce que le distillat soit exempt d'aniline. Il bout à 179-181° ; $d_{20} = 0,846$; $n_D = 1,4789$, $M = 45,58$.

Le bromhydrate et le chlorhydrate du terpinène, traités par l'acétate d'argent, en solution acétique, fournissent par saponification des éthers formés, du terpinéol α , de la *cis*-terpine et de la *trans*-terpine ; c'est-à-dire les mêmes dérivés que le bromhydrate du dipentène. Il se produit donc une transposition. Afin de l'éviter l'auteur essaye d'effectuer la saponification par les alcalis. Le monochlorhydrate de limonène agité à 50-60° avec une lessive alcaline à 2 0/0 fournit du terpinéol α , fus. à 35° ; le dichlorhydrate de dipentène a fourni du dipentène, du terpinéol α , de la *cis*-terpine et de la *trans*-terpine. La saponification du chlorhydrate de terpinène est plus difficile ; il faut agiter 15 heures à 100° ; elle a fourni un terpinéol distillant à 212-214°, $d = 0,929$, $n_D = 1,4803$, $M = 46,51$, qui ne cristallise pas à très basse température ; ce terpinéol traité par HCl régénère le dichlorhydrate du terpinène, fus. à 52°. Il paraît se former aussi du terpinéol. Il se forme aussi une nouvelle *terpine*, la *terpine* du terpinène, crist. dans un mélange d'éther acétique et de ligroïne en lamelles fus. à 136°5-137°5, plus solubles que les isomères déjà connus. Les constitutions de ces composés ne sont pas définitivement fixées.

L' α et le β terpinéol traités par les hydracides fournissent des dérivés du dipentène ; dans le cas du β terpinéol on peut en outre isoler une monochlorhydrine du terpinéol, le *chloro-8-menthanol-1*, aig. fus. à 74-75°. — Le γ -terpinéol a fourni un mélange des chlorhydrates du dipentène et du terpinène ; on peut séparer ces chlorhydrates en profitant de ce que celui du dipentène est plus facilement attaqué par la soude diluée que celui du terpinène. Il suffit d'agiter 2 heures à 50-60° avec la soude à 2 0/0 pour transformer le chlorhydrate de dipentène en dipentène et terpinéol α .

Le *sabinène* dist. à 163-165° ; $d = 0,842$ à 20° ; $n_D = 1,4678$; $\alpha_D + 80°, 17$; $M = 44,88$. Traité par les hydracides il fournit des dérivés du terpinène ; ce qui confirme la formule attribuée par Semmler au sabinène. Le *thuyène* fournit aussi avec les hydracides des dérivés du dipentène.

L'essence de cardamome soumise à la distillation donne une première fraction vraisemblablement constituée par un mélange de carbures, dont on peut relirer une partie distillant à 165-167°, $d_{15} = 0,846$, et qui fixe HCl pour donner du dichlorhydrate de terpinène ; on y trouve ensuite du terpinène, puis un terpinéol identique à celui qui accompagne le terpinéol α dans l'essence de marjolaine. Ce terpinéol traité par les hydracides fournit des dérivés du dipentène ; oxydé par MnO_4K à 0°, il fournit une glycérine $\text{C}^{10}\text{H}^{17}(\text{OH})^3$ qui, hydratée, fond à 116-117° ; anhydre, elle fond à 128-129° et distille à 175° sous 11 mm., $d = 0,817$, $\alpha_D = 21^{\circ}24$; oxydée par CrO_3 , elle ne fournit pas la lactone fus. à 82° que l'on obtient par oxydation du terpinéol α . Cette glycérine est donc différente de celle obtenue par l'oxydation du terpinéol α . Le terpinéol des essences de marjolaine et de cardamome possède probablement l'une des deux constitutions :



Le nitrosite du terpinène, traité par les alcalis en solution alcoolique, fournit une combinaison $\text{C}^{20}\text{H}^{31}\text{N}^3\text{O}^4$, fus. à 163-164° sans décomp., qui donne un dérivé benzoylé $\text{C}^{20}\text{H}^{30}\text{N}^3\text{O}^4(\text{COC}^6\text{H}^5)$, fus. à 127° ; son oxime et sa semicarbazone ont des points de fusion différents des dérivés connus de cette série. L'auteur termine par un exposé des formules de constitutions proposées jusqu'à présent pour le terpinène ; il espère que l'obtention du terpinène pur et les réactions précédentes lui permettront bientôt de fixer cette constitution.

P. CARRÉ.

Recherches sur la chlorophylle ; Richard WILLSTAETTER et Walter MIEG (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 350, p. 1-47 ; 10.1906). — Les auteurs décrivent deux séries de dérivés de la chlorophylle. La première résulte de l'action des alcalis sur l'extraît chlorophyllien ; la seconde résulte de l'action de HCl en solution alcoolique sur les chlorophylles riches en azote (alkachlorophylles). Ces deux séries de dérivés ont été nommées : *phytochlorines a.b.*... ; *phytorhodines a.b.*... — Les phytochlorines et les phytorhodines sont insolubles dans l'eau. Ce sont des acides faibles, solubles dans les alcalis ; l'éther les sépare totalement de ces dissolutions. Elles ne renferment pas d'oxydyle phénolique, mais un groupement acide étherifiable. Ce sont des bases faibles dont les sels sont complètement décomposés par l'eau. Leur basicité est différente

et permet de les séparer. Il a été isolé ainsi : 4 phytochlorines, qui sont séparées de leur solution éthérée par un acide chlorhydrique à 7 0/0 pour la *phytochlorine a* ; à 4 0/0 pour la *phytochlorine b* ; à 1 5 0/0 pour la *phytochlorine c* ; à 0.5 0/0 pour la *phytochlorine d* ; et 4 phytorhodines, qui sont séparées de leur solution éthérée par un acide chlorhydrique à 6.5 0/0 pour la *phytorhodine a* ; à 9 0/0 pour la *phytorhodine b* ; à 3 0/0 pour la *phytorhodine c* ; à 11 0/0 pour la *phytorhodine f*. La séparation précédente n'est pas quantitative et les dérivés obtenus ont besoin d'être purifiés, en traitant leurs solutions éthérées par des acides de concentration intermédiaire.

1° *Phytochlorines*. — 200 gr. d'extrait chlorophyllien provenant de 9 kgr. de feuilles d'orties desséchées sont additionnés de 2 kgr. d'alcool à 96° et d'une solution alcoolique de potasse jusqu'à ce que la teneur en KOH soit de 2 0/0 ; puis on porte 1/4 d'heure à l'ébullition. On dilue avec de l'eau, on neutralise par HCl et on extrait à l'éther. On sépare les phytochlorines *a* et *b* des autres substances en profitant de leur différence de basicité. Pour les purifier, on extrait *b* de sa solution éthérée avec HCl à 3.5 0/0 ; on lave ensuite avec HCl à 4.5 0/0 et on extrait *a* avec un acide à 6.5 0/0. — La *phytochlorine a* $C^{28}H^{33}O^5N^3$ crist. dans l'alcool ou le benzène en aig. d'un noir bleuâtre fus. à 181-182°, sol. dans l'acétone et $CHCl_3$, insol. dans l'éther de pétrole. — La *phytochlorine b* $C^{28}H^{33}O^5N^3$ se dépose de sa solution benzénique ou alcoolique en masses cristallines, qui se ramollissent à 168° et fondent entre 183 et 190° ; la solubilité est analogue à celle de son isomère *a*. L'éther méthylique de la *phytochlorine b* $(C^{28}H^{34}O^{4.5}N^3)_2$ crist. dans CH_4O en tables agglomérées noir bleu fus. à 140°, solubles dans l'éther et le C^6H^6 ; il est moins basique que la *phytochlorine b* et n'est extrait de sa solution éthérée que par un acide à 7 0/0. La *phytochlorine a* est transformée en *phytochlorine b* par agitation avec la soude alcoolique.

Les phytochlorines *a* et *b*, mises en contact 25 jours avec HCl concentré, à la lumière, se transforment respectivement en phytochlorines *c* et *d*. — La *phytochlorine c* $C^{28}H^{33}O^6N^3$ se dépose de sa solution dans CH_4O en cristaux, qui ne présentent pas de point de fusion net, mais qui suintent vers 180° en s'agglomérant. — La *phytochlorine d* $C^{28}H^{35}O^6N^3$ crist. en prismes facilement solubles dans l'éther, l'alcool et l'acétone, moins sol. dans C^6H^6 . Elle paraît exister sous deux formes, ainsi que le montre son partage entre l'eau et l'éther. — Les solutions acides des phytochlorines sont bleues et fluorescentes.

2° *Phytorhodines*. — 92 gr. de chlorophylle, riche en azote, sont portés à l'ébullition pendant 7 heures avec 1 l. d'alcool renfermant 20 0/0 de HCl. On étend d'eau, on neutralise, on extrait à l'éther et on sépare les phytorhodines avec des acides de concentrations diverses. — La *phytorhodine a* $C^{38}H^{35}O^6N^3$ crist. dans l'éther en aig. d'un noir bleuâtre fus. vers 130-140°, solubles dans les alcools méthyl. et éthyl., dans C^6H^6 , $CHCl^3$ et l'acétone; son *éther éthylique* $C^{30}H^{37}O^5N^3$ crist. en prismes microscopiques, déjà fondus à 100°, se décomp. à une température plus élevée, très solubles dans HCl, l'acétone, un peu moins solubles dans l'éther et C^6H^6 . — La *phytorhodine b* $C^{28}H^{33}O^4N^3$ crist. dans l'éther en tables de forme rhombique, sol. dans l'éther et l'acétone, peu sol. dans l'alcool et C^6H^6 à froid; chauffée, elle ne fond pas, mais se décompose; son *éther éthylique* $C^{30}H^{37}O^4N^3$ crist. dans l'éther ou C^6H^6 en tables fus. vers 76-80°; il est extrait de ses solutions étherées par HCl à 11 0/0 (9.5 0/0 pour l'éther de *a*). — La *phytorhodine c* $(C^{28}H^{34}O^{4.5}N^3)^2$ crist. dans l'éther en fines aig. d'un brun violet foncé, très solubles dans $CHCl^3$, moins sol. dans l'alcool et C^6H^6 . — La *phytorhodine f* $C^{26}H^{29}O^5N^3$ ou $C^{28}H^{29}O^6N^3$ crist. en prismes peu sol. dans l'éther; desséchée dans le vide sulfurique, elle correspond à la formule $C^{26}H^{29}O^5N^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$; elle est très soluble dans $CHCl^3$, assez soluble dans l'alcool; sa solution dans HCl n'est pas fluorescente, tandis que les solutions des phytorhodines *a*, *b* et *c* sont fluorescentes; ces solutions sont colorées en bleu verdâtre ou en violet.

Les phytorhodines *a* et *b* sont accompagnées de produits moins basiques, qui sont insolubles dans l'éther: la *phytorhodine d*, $(C^{28}H^{30}O^{5.5}N^3)^2$, p. u soluble dans l'acétone et $CHCl^3$, et la *phytorhodine e*, $(C^{28}H^{31}O^4N^3)$, plus facilement soluble dans l'acétone et $CHCl^3$.

Les phytochlorines donnent avec l'acétate de cuivre des combinaisons d'un bleu verdâtre, et avec l'acétate de zinc des combinaisons bleues. Les phytorhodines donnent des combinaisons rouges avec l'acétate de cuivre (bleu verdâtre pour la phytorhodine *f*, et violette pour l'éther de la phytorhodine *b*), et violettes avec l'acétate de zinc.

P. CARRÉ.

Sur la composition de la chlorophylle, Richard WILLSTAETTER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 350, p. 48-82; 10.1906). — En raison de la facilité avec laquelle la chlorophylle est attaquée par les réactifs acides et alcalins, il est impossible de préparer de la chlorophylle pure; on ne peut étudier que la chlorophylle purifiée.

Cette purification se fait en traitant l'extract alcoolique par différents solvants, ou la solution colloïdale de chlorophylle dans l'eau par l'éther et d'autres solvants qui enlèvent les impuretés et peu de chlorophylle.

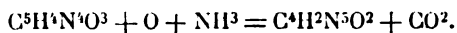
D'après les recherches de l'auteur, le phosphore ne paraît pas être un élément constituant de la chlorophylle; mais on y rencontre du magnésium, qui doit jouer un rôle chimique actif dans la fixation de CO_2 par les plantes.

Le complexe magnésien est détruit par les acides; il est beaucoup plus résistant aux alcalis. L'auteur désigne sous le nom de *chlorophyllines* des combinaisons complexes renfermant du magnésium, résultant de l'hydrolyse de la chlorophylle par les alcalis; ces composés n'ont été retirés que des phanérogames, des mono- et dicotylédones et des gymnospermes. On trouvera dans le mémoire original des tableaux qui résument les analyses effectuées sur diverses préparations de chlorophylle (ortie, herbe, épinards, aiguilles de pins), ainsi que la préparation de la chlorophylle purifiée, que nous ne pouvons résumer ici.

P. CARRÉ.

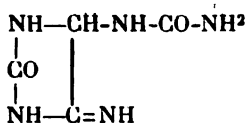
Le vert des sauterelles n'est pas de la chlorophylle; Hans PRZIBRAM (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 44-51; 30.1.1907). — L'auteur en comparant les extraits étherés de divers orthoptères (*Locusta*, *Orphanina*, *Mantis*; *Bacillus*, etc.) avec une sol. étherée de chlorophylle, au point de vue de leurs réactions avec la potasse et l'acide sulfurique, arrive à cette conclusion que la couleur verte de ces animaux n'est pas due à la chlorophylle. R. MARQUIS.

Sur l'oxydation de l'acide urique en présence de l'ammoniaque; Gustave DENICHE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 349, p. 289-298; 9.1906). — L'oxydation de l'acide urique, en présence de l'ammoniaque, par une quantité de MnO_4K pouvant fournir 1 at. d'O pour 1 mol. d'acide urique, donne l'imino-allantoïne



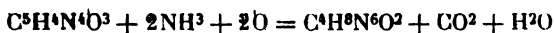
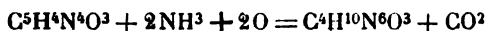
33^{gr},65 d'acide urique sont dissous dans 500 cc. d'ammoniaque (D = 0,91) et 100 cc. H_2O , puis additionnés à 0° de 460 cc. MnO_4K à 42^{gr},2 au litre. L'oxydation peut aussi se faire au moyen du ferri-cyanure de potassium. L'imino-allantoïne se dépose de la solution ammoniacale en cristaux ayant la forme de parallélogrammes, qui brunissent à 210° et charbonnent sans fondre à 295°. Elle se dissout facilement dans les acides forts; par ébullition de ces solutions, elle se transforme facilement en allantoïne; une ébullition

prolongée fournit de l'urée et de l'acide allanturique. Oxydée par MnO^+K en présence de KOH , elle fournit de l'allantoxanate de K , $\text{C}^4\text{H}^8\text{N}^3\text{O}^+\text{K}$. Ces propriétés conduisent à représenter l'imino-allantoïne par la formule :

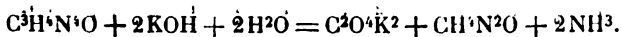


Par cristallisation fractionnée de son tartrate acide, on obtient une première portion qui est faiblement lévogyre.

L'oxydation de l'acide urique par une quantité double d'oxydant 2O fournit deux composés de formule $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{N}^6\text{O}^3$ et $\text{C}^4\text{H}^8\text{N}^6\text{O}^2$,

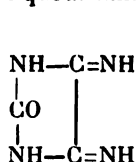


L'oxydant employé est le ferricyanure de K ; avec MnO^+K , il se forme beaucoup d'acide oxalique. Le composé $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{N}^6\text{O}^3$ se transforme facilement en $\text{C}^4\text{H}^8\text{N}^6\text{O}^2$, par contact avec l'eau ammoniacale. Le corps $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{N}^6\text{O}^3$ crist. en aig. microscopiques, qui commencent à se décomp. à 108° , et charbonnent sans fondre à 295° ; sol. dans 185 gr. d'eau à 16° , réaction alcaline. Le corps $\text{C}^4\text{H}^8\text{N}^6\text{O}^2$ crist. en prismes microscopiques, qui brunissent sans fondre à 200° ; sol. dans 400 gr. d'eau à 16° , réaction neutre. — Le corps $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{N}^6\text{O}^3$, traité par HCl à 10 0/0, fournit de l'oxaluraté d'Am; il forme un *iodhydrate*, $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{N}^6\text{O}^3.\text{HI}$, qui se décompose en NH^+I et $\text{C}^4\text{H}^8\text{N}^6\text{O}^2$, vraisemblablement de l'imino-allantoxanamide. — Le corps $\text{C}^4\text{H}^8\text{N}^6\text{O}^2$ est décomposé par HCl avec formation d'acide parabanique, d'urée et NH^3 , et par les lessives alcalines pour donner de l'urée et très probablement de l'acide *di-iminoparabanique* $\text{C}^3\text{H}^4\text{N}^4\text{O}$, poudre amorphe décomp. à 195° , à peine sol. dans H^2O , sol. dans l'eau ammoniacale. Ce composé, $\text{C}^3\text{H}^4\text{N}^4\text{O}$, fournit par hydrolyse NH^3 et l'acide *mono-iminoparabanique*, puis de l'acide parabanique; par ébullition avec les alcalis, il fournit la quantité d'acide oxallique attendue,

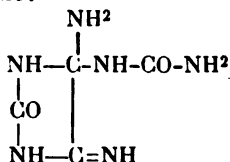


Ces réactions s'accordent avec la formule (a) pour l'acide di-iminoparabanique; et avec les formules (b) et (c) pour les composés $\text{C}^4\text{H}^8\text{N}^6\text{O}^2$ et $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{N}^6\text{O}^3$. La formation de ces derniers par oxydation de l'acide urique se fait probablement par l'intermédiaire d'autres substances difficiles à isoler, peut-être de l'imino-allan-

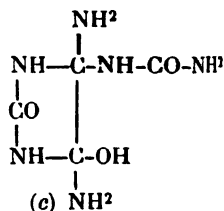
toïne; celle-ci fournit en effet, en très faible quantité il est vrai, le corps $C^6H^6N^4O^3$ par oxydation au moyen du ferricyanure de K en liqueur ammoniacale.



(a)



(b)



(c)

P. CARRÉ.

De l'action du brome sur l' α -lactylurée et les combinaisons voisines; S. GABRIEL (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 350, p. 118-134; 10. 1906). — L'action du brome sur la *c*-phénylhydantoïne n'est pas analogue à son action sur la lactylurée ou *c*-méthylhydantoïne, étudiée antérieurement (*Bull.* (4), t. 2, p. 1419; 1907). Elle fournit

la *c*-phénylbromohydantoïne, $\begin{array}{c} C^6H^5-CBr-NH \\ | \quad | \\ CO-NH \end{array} > CO$, crist. dans

l'acide acétique en tables fus. au-dessus de 200° en se décomposant; elle est décomposée par l'eau en donnant la *c*-phényloxyhydantoïne, $C^6H^5N^3O^3$, aig. sol. dans l'eau chaude, l'acétone, l'éther acétique, l'acide acétique; traitée par HBr, elle régénère la phénylbromohydantoïne; par hydrolyse, elle fournit NH^3 , CO^2 et de l'acide benzoylformique. La *c*-phénylaminohydantoïne (NH^3 + phénylbromohydantoïne) crist. dans l'éther acétique en aig. qui suintent à 160° , se colorent en jaune à 200° et fondent à 285° en se décomposant; son nitrate $C^6H^5N^3O^3 \cdot NO^3H$, décomp. à $199-200^\circ$, est très peu soluble. — La *c*-phénylanilidohydantoïne, $C^{15}H^{13}N^3O^3$, crist. en aig. fus. à $295-300^\circ$ en se décomp., peu sol. dans l'eau bouillante, un peu plus sol. dans l'alcool chaud.

La *n*₁-méthyl-*c*-phénylhydantoïne, traitée par le brome, fournit aussi un bromure facilement décomposé par l'eau en HBr et

*n*₁-méthyl-*c*-phényloxyhydantoïne, $\begin{array}{c} C^6H^5-C(OH)-NH \\ | \quad | \\ CO-N(CH^3) \end{array} > CO$, tables

quadratiques fus. à $128-129^\circ$. — La *n*₂-méthyl-*c*-phénylhydantoïne,

$\begin{array}{c} C^6H^5-CH-N(CH^3) \\ | \quad | \\ CO-NH \end{array} > CO$, a été préparée par ébullition d'une

solution aqueuse de chlorhydrate de sarcosinamide,

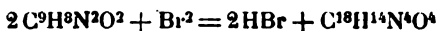


et de cyanate de K; elle crist. dans l'eau bouillante en aig. fus. à

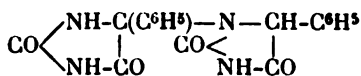
177°; le chlorhydrate de sarcosinamide s'obtient par condensation du nitrile phénylglycolique et du chlorhydrate de méthylamine et saponification.

Cette hydantoïne fournit aussi un bromure facilement décomposé par l'eau en *n*₂-méthyl-*c*-phényloxyhydantoïne, crist. dans l'eau bouillante en aig. fus. à 167-168°. — La *n*₁-*n*₂-diméthyl-*c*-phénylhydantoïne, obtenue par méthylation de la précédente, crist. dans H²O en prismes fus. à 108-109°.

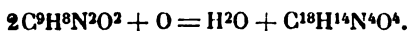
La *c*-phénylhydantoïne (1 mol.), traitée par 1/2 mol. de brome, et non par 1 mol. comme précédemment, fournit le *diphénylhydantile* :



qui se forme aussi : par l'action de la *c*-phénylbromohydantoïne sur la *c*-phénylhydantoïne; par condensation de la phénylhydantoïne avec la phényloxyhydantoïne sous l'action de la chaleur ou des acides, et par simple ébullition de leurs solutions aqueuses. Le diphénylhydantile est une poudre cristalline décomp. à 336-338°, insol. dans les solvants usuels, sol. dans les alcalis. Ses propriétés conduisent à le représenter par la formule de constitution :



Hydrolysé par HCl concentré à 160°, il fournit CO², NH³, de l'acide benzoylformique et de l'acide phénylamino-acétique. Par méthylation, il fournit le *diméthyl-diphénylhydantile* (-CO-N(CH³)-CO-), aig. se sublimant vers 310°, fus. vers 330°, qui s'obtient aussi en faisant réagir le brome (1 at.) sur la *n*₁-méthylphénylhydantoïne (1 mol.). La formule attribuée au diphénylhydantile est confirmée par ce fait que la *c*-phénylbromohydantoïne ne se condense pas avec la *n*₁-*n*₂-diméthyl-*c*-phénylhydantoïne, ni avec la *n*₂-méthyl-*c*-phénylhydantoïne, mais se condense avec la *n*₁-méthyl-*c*-phénylhydantoïne. Le composé décrit jusqu'alors comme *pseudophénylhydantoïne* n'est autre chose que du diphénylhydantile. Cette pseudophénylhydantoïne avait été obtenue par contact de la phénylhydantoïne avec la potasse alcoolique; il se produit une oxydation et non une transposition :



P. CARRÉ.

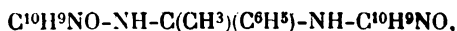
Sur la pseudohydantoïne; A. PINNER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 350, p. 135-140; 10.1906). — L'auteur avait de son côté repris

l'étude du produit décrit antérieurement par lui sous le nom de pseudohydantoïne, il était arrivé aux mêmes conclusions que Gabriel (voir ci-dessus). Il montre que son erreur est très compréhensible, étant donné la faible différence des compositions de la phénylhydantoïne et du diphenylhydantile, et les propriétés alors connues des hydantoïnes. Les pseudohydantoïnes doivent donc désormais être considérés comme des dérivés de l'*hydantile*.

P. CARRÉ.

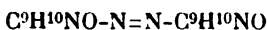
Recherches sur les pyrazolones-3; A. MICHAELIS (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 350, p. 288-329; 12. 1906). — Les pyrazolones-3 forment des dérivés nitrosés verts qui, par oxydation, se transforment en dérivés nitrés; la réduction de ces derniers donne les amines correspondantes, dont il a été préparé divers dérivés. — Quelques dialcyl-4.5-pyrazolones-3 ont été obtenues par l'action de POCl_3 sur l'acétylphénylhydrazine et les éthers acétylacétiques alcylés. Les pyrazolones-3 réagissent toujours sous la forme hydroxylée ($-\text{N}=\text{C}(\text{OH})-$).

1° DÉRIVÉS NITROSÉS ET AMINÉS DES PYRAZOLONES-3 (en collaboration avec **Paul KOTELMANN**). — La *phényl-1-méthyl-5-nitroso-4-pyrazolone-3* crist. dans l'éther acétique en prismes vert malachite, fus. à 159° , solubles dans l'alcool, CHCl_3 , C_6H_6 , l'éther, l'acide acétique; *chlorhydrate* $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{N}^3\text{O}.\text{NO}.\text{HCl}$, aig. jaunes fus. à 206° . La *phényl-1-méthyl-5-nitro-4-pyrazolone-3* crist. dans un mélange d'alcool et d'éther acétique en cristaux jaunes fus. à 222° . La *phényl-1-méthyl-5-amino-4-pyrazolone-3* (réduction du nitré correspondant par $\text{Zn} + \text{CH}_3\text{CO}^2\text{H}$) crist. dans CHCl_3 , en lamelles blanches fus. à 182° , solubles dans l'alcool, C_6H_6 , CHCl_3 , peu solubles dans l'eau et dans l'éther; *chlorhydrate* $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{N}^3\text{O}.\text{HCl}$, lamelles blanches fus. à 222° ; *picrate* fus. à 195° (décomp.). La *phényl-1-méthyl-5-benzylidène-amino-4-pyrazolone-3*, crist. dans un mélange d'alcool et d'éther acétique, fond à 248° ; la *phényl-1-méthyl-5-anisylidène-amino-4-pyrazolone-3* crist. dans le xylène en lamelles fus. à 245° ; la *phényl-1-méthyl-5-ciannamylidène-amino-4-pyrazolone-3* crist. dans l'alcool en lamelles jaunes fus. à 232° . La phénylméthylaminopyrazolone condensée avec l'acétophénone, en présence de NaOH , fournit le dérivé



crist. dans l'alcool en aig. jaunes fus. à 296° ; avec la benzophénone, on obtient une substance fus. à 301° ; avec l'acide pyruvique, une substance fus. à 299° .

La *phényl-1-méthyl-5-acétylamino-4-pyrazolone-3* crist. dans l'alcool en aig. blanches fus. à 233°; la *phényl-1-méthyl-3-formylamino-4-pyrazolone-3* fond à 197°. La *phényl-1-méthyl-5-benzoylamino-4-benzoylpyrazolone-3* forme des cristaux incolores fus. à 176°. La *phényl-1-méthyl-5-benzènesulfamino-4-benzènesulfopyrazolone* fond à 171°. La *phényl-1-méthyl-5-thionylamino-4-pyrazolone-3* crist. dans le C⁶H⁶ en lamelles jaunes fus. à 125°. La *phénylthio-urée* de la *phényl-1-méthyl-5-pyrazolone-3* fond à 221°. La *sulfo-urée sym.* de la *phényl-1-méthyl-5-amino-4-pyrazolone-3* C¹⁰H⁹NO₂-NH-CS-NH-C¹⁰H⁹NO, fond à 265°. — Le *chlorure de diazo-amino-4-phényl-1-méthyl-5-pyrazolone-3* crist. dans CHCl₃ en aig. incolores se décomp. vers 120°. — La *phényl-1-méthyl-5-β-naphtol-azo-4-pyrazolone-3* C¹⁰H⁹-NO-N=N-C¹⁰H⁶OH crist. dans l'acide acétique en lamelles jaune rouge fus. à 215°; d'autres phénols et les amines fournissent également des azoïques avec le chlorure précédent; la résorcine, l'acide salicylique, l'acéline et la diméthylaniline donnent des précipités rouge orangé ou rouge foncé. La *phényl-1-méthyl-5-azo-4-pyrazolone-3*



est une poudre cristalline jaune rouge fus. à 160°, soluble dans l'alcool, les alcalis et les acides, *chlorhydrate* C²⁰H¹⁸N²O₂, 2HCl, lamelles rouge clair, fus. à 126°. — La *phényl-1-méthyl-5-iodo-4-pyrazolone-3* fond à 207°. — La *phényl-1-méthyl-5-diméthylamino-4-pyrazolone-3* crist. dans l'éther acétique en aig. blanches fus. à 188°, solubles dans l'alcool, CHCl₃, C⁶H⁶; *iodométhylate* fus. à 216°. — La *phényl-1-diméthyl-2.5-diméthylamino-4-pyrazolone*, ou diméthylamino-antipyrine-3 ou pyramidon-3, crist. dans C⁶H⁶ en aig. d'un blanc jaunâtre, fus. à 74°; *iodométhylate* fus. à 126°. — La *p-tolyl-1-méthyl-5-nitroso-4-pyrazolone-3* crist. dans le xylène en cristaux vert clair, fus. à 167° après s'être colorés en brun à 162°; *chlorhydrate* C¹¹H¹¹N³O₂, HCl fus. à 235°.

La *p-tolyl-1-méthyl-5-nitro-4-pyrazolone-3* crist. dans l'alcool en aig. blanches fus. à 190°. La *p-tolyl-1-méthyl-5-amino-4-pyrazolone-3* crist. dans CHCl₃ et fond à 249°; *chlorhydrate* fus. à 291°; par condensation avec différentes aldéhydes, la *p-tolylméthylaminopyrazolone* a fourni : un *dérivé benzylidénique* C¹⁸H¹⁷N³O fus. à 233°; un *dérivé anisylidénique* fus. à 235°; un *dérivé cinnamylidénique* fus. à 217°; avec l'acétophénone, un produit fus. à 302°; avec la benzophénone, un produit se décomposant à 305°; avec l'acide pyruvique, une substance se décomp. à 303°. Son *dérivé acétylé* C¹¹H¹¹N³O.NH.CO-CH₃ fond à 244°; son *dérivé dihen-*

zoyle $\text{CH}_3 \cdot \text{C}^6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{cases} \text{N} = \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{C}(\text{CH}_3) = \text{C} - \text{NH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5 \end{cases}$ fond à 193° ; la *benzènesulfamino-4-benzènesulfopyrazolone-3* fond à 159° ; la *phénylthio-urée* fond à 220° . Le *chlorure de diazo-amino-4-p-tolyl-1-méthyl-5-pyrazolone-3* crist. dans l'acide acétique, en cristaux rouge foncé, fus. à 228° .

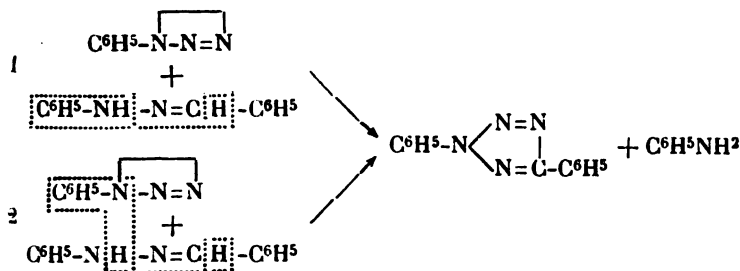
2° SUR LE PHÉNYL-1 ET LE P-TOLYL-1-MÉTHYL-5-BENZÈNE-AZO-4-PYRAZOL (en collaboration avec Paul KOTELMANN). — Ces ocmposés ont été préparés en chauffant, à $220-230^\circ$, les pyrazolones correspondantes avec P^3S^5 .

Le *phényl-1-méthyl-5-benzène-azo-4-pyrazol* crist. dans CH^4O en lamelles jaune d'or fus. à $111-112^\circ$, solubles dans l'alcool, l'éther, CHCl^3 ; *chlorhydrate*, $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{N}^4 \cdot \text{HCl}$, fus. à 138° . Le *p-tolyl 1...* crist. dans la ligroïne en cristaux jaune rougeâtre fus. à 102° ; *chlorhydrate* fus. à 156° .

3° SUR LES PYRAZOLONES-3 ALCYLYÉES EN 4 (avec Alex. DREWS). — La *phényl-1-diméthyl-4.5-pyrazolone-3* (éther méthylacétylacétique + acétylphénylhydrazine + PCl^3) crist. dans l'acide acétique en aig. blanches fus. à 254° , peu solubles dans l'alcool ; avec $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{SO}^2\text{Cl}$ en présence d'un alcali, elle fournit la *phényl-1-diméthyl-4.5-benzènesulfopyrazolone-3*, crist. dans l'alcool en aig. fus. à 97° . Le *phényl-1-diméthyl-4.5-chloro-3-pyrazol* fond à 34° et distille à 181° sous 15 mm. L'*iodométhylate du phényl-1-diméthyl-4.5-iodo-3-pyrazol* crist. dans le mélange alcool-éther, en aig. jaunâtres fus. à 217° . — La *méthylantipyrine-3* (CH^3I + pyrazolone précédente), crist. dans la ligroïne en lamelles blanches fus. à 97° ; *iodhydrate*, fus. à 176° ; ce dernier par cristallisation dans l'eau donne une poudre cristalline fus. à 75° , de composition $\text{C}^{24}\text{H}^{20}\text{N}^4\text{O}^2\text{I}$ (2 antipyrines + HI) ; *picrate* fus. à 103° . Le *chlorure de la méthylantipyrine-3* $\text{C}^{13}\text{H}^{14}\text{N}^2\text{Cl}^3$ fond à 94° ; traité par KSH , il fournit la *méthylthiopyrine-3*, cristaux blancs fus. à 103° , dont l'*iodométhylate* $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{N}^2\text{SI}$ fond à 175° ; chauffé dans le vide, il se transforme en *méthylpseudothiopyrine-3* (phényl-1-diméthyl-4.5-thiométhyl-3-pyrazol), fus à 40° , dist. à $205-208^\circ$ sous 20 mm. — La *phényl-1-éthyl-4-méthyl-5-pyrazolone-3* crist. dans l'acide acétique en aig. blanches fus. à 172° , solubles dans l'alcool et C^6H^6 ; sa combinaison *benzènesulfonique*, $\text{C}^{13}\text{H}^{13}\text{N}^2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}_5$, fond à 74° ; le *chloro-3-pyrazol* correspondant, $\text{C}^{13}\text{H}^{13}\text{N}^2\text{Cl}$, fond à 92° ; l'*iodométhylate de l'iodo-3-pyrazol*, $\text{C}^{13}\text{H}^{16}\text{N}^2\text{I}^2$, fond à 196° . L'*éthylantipyrine-3* crist. dans la ligroïne en prismes fus. à 64° ; son *iodhy-*

drate $C^{13}H^{16}N^3O.HI$, fus. à 175° , perd la moitié de son HI par cristallisation dans l'eau pour donner $C^{16}H^{33}N^4O^2I$, fus. à 130° ; *picrate* fus. à 83° . L'*éthylthiopyrine-3* fond à 120° ; son *iodométhylate* $C^{13}H^{16}N^3S.CH^3I$ fond à 108° ; l'*éthylpseudothiopyrine-3* est une huile jaunâtre distillant à $160-165^\circ$ sous 12 mm. P. CARRÉ.

Synthèse des tétrazols à partir de la diazobenzène-imide;
 Otto DIMROTH et Siegfried MERZBACHER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2402-2404; 7.1907). — La diazobenzène-imide réagit sur les benzyldène-arylhydrazones pour donner des diaryl-1.3-tétrazols. Cette réaction peut se passer suivant 1 ou 2.



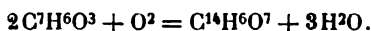
La réaction de la diazobenzène-imide sur la benzyldène-p.-bromophénylhydrazine a fourni le phényl-1-p.bromophényl-3-tétrazol, ce qui montre que l'aniline éliminée emprunte son groupement phényle à la diazobenzène-imide et que, par conséquent, la réaction a lieu suivant 2.

Le *diphényl-1.3-tétrazol*, a été préparé en chauffant 15 heures à 100° la diazobenzène-imide (6 gr.) avec la benzyldènephénylhydrazone (10 gr.) et l'éthylate de sodium (1^{sr} , 2 Na et 25 cc. alcool); avec un rendement de 75 0/0; il fond à $101,5-102^\circ$ ($106-107^\circ$ d'après Wedekind). — Le *phényl-1-p-bromophényl-3-tétrazol* se présente en crist. prismatiques fus. à 122° . P. CARRÉ.

Sur la dihydrotétrazine ; M. BUSCH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2093-6.2095; 1907). — Curtius, Darapsky et Müller (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1470) ont montré que la dihydrotétrazine et le *n*-aminotriazol sont deux composés différents, la dihydrotétrazine se transformant facilement en aminotriazol sous l'action de la chaleur. Busch considère comme plus conforme à ses propres études sur les amino-urazols de ranger la dihydrotétrazine parmi les aminotriazols.

P. CARRÉ.

Sur le réso- et la galloflavine ; J. HERZIG et R. TSCHERNE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 24-37 ; 30.1.1907). — I. Pour avoir une idée de la grandeur moléculaire de la résoflavine, les auteurs en ont préparé les dérivés acétylés par la méthode usuelle, et le dérivé méthylé au moyen du diazométhane. L'action de la potasse et de l'iodure de méthyle sur ce dernier montre qu'il renferme deux liaisons lactoniques. En effet, on fixe par cette opération quatre nouveaux méthyles ; l'un de ceux-ci est éliminable par la potasse alcoolique et appartient par conséquent à un groupe CO^*CH^3 . Le dosage des groupements méthoxyles, effectué sur ces différents corps, conduit à attribuer à la résoflavine la formule $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^7$ [soit : $\text{C}^{14}\text{H}^3\text{O}^4(\text{OH})^3$]. La formation de ce corps à partir de l'ac. m.-dioxibenzoïque serait exprimée par la formule :

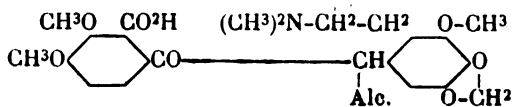


L'acétylrésoflavine $\text{C}^{14}\text{H}^3\text{O}^4(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^3$ fond à 275°-279°. — La méthylrésoflavine $\text{C}^{14}\text{H}^3\text{O}^4(\text{OCH}^3)^3$ crist. en aig. jaunes f. à 286°-288°. — Le produit de méthylation avancée $\text{C}^{14}\text{H}^3\text{O}^2(\text{OCH}^3)^7$ est facilement sol. dans l'alcool ; il forme des cristaux blancs f. à 132°-134°. Saponifié par KOH alcoolique, il donne un éther acide $\text{C}^{14}\text{H}^4\text{O}^3(\text{OCH}^3)^6$ f. à 197°-199°.

II. La galloflavine paraît avoir une constitution analogue à celle de la résoflavine ; l'étude de son éther méthylé a donné lieu aux mêmes observations, toutefois les chiffres obtenus dans les dosages de méthoxyle ne concordent pas très bien avec la formule $\text{C}^{14}\text{H}^4\text{O}^4(\text{OCH}^3)^5$. Le produit de méthylation avancée $\text{C}^{14}\text{H}^4\text{O}^2(\text{OCH}^3)^9$ f. à 84°-87°.

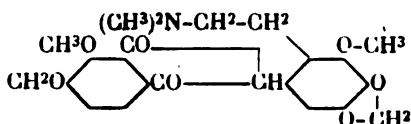
R. MARQUIS.

Recherches sur la narcéine ; R. TAMBACH et C. JAEGER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 349, p. 185-200 ; 1907). — Les recherches des auteurs confirment la formule de constitution attribuée par Freund (*Bull. Soc.* (3), t. 12, p. 288 ; 1894) à la narcéine. L'action des éthers neutres sur la narcéine fournit des dérivés alcoylés de constitution :



La formule de la narcéine, proposée par Freund, s'accorde en

outre avec la réaction de POCl_3 , qui provoque un départ d'eau pour donner le composé :



auquel les auteurs donnent le nom d'*aponarcéine*.

Les éthers au CO^2H de la narcéine ne peuvent se préparer par l'action des iodures alcooliques sur le sel de Na de la narcéine ; ils s'obtiennent facilement par éthérification directe au moyen des alcools et de HCl .

La narcéine forme avec le sulfate diméthylque un produit d'addition, crist. dans l'alcool en rhombes fus. à $200-201^\circ$. — La solution du sel de Na de la narcéine, agitée avec le sulfate de méthyle, fournit la *méthylnarcéine*, se décomp. à 266° , soluble dans l'eau, peu sol. dans l'éther et dans l'alcool ; *chlorhydrate* $\text{C}^{24}\text{H}^{29}\text{NO}^8.\text{HCl}$, fus. à 243° , *chloroplatinate*, fus. à $209-210^\circ$; *sel de sodium*, crist. en lamelles solubles dans l'eau et dans l'alcool. L'*éthylnarcéine* fond à $175-177^\circ$, *chlorhydrate* $\text{C}^{23}\text{H}^{28}\text{NO}^8.\text{HCl}$ fus. à 231° , *chloroplatinate* fus. à 174° ; le chlorhydrate, traité par l'alcool chlorhydrique, fournit l'*éther éthylique de l'éthylnarcéine*, dont le *chlorhydrate* crist. dans un mélange d'alcool et d'éther, fond à $218^\circ, 5-219^\circ$, et dont le *chloroplatinate* f. à 220° . On obtient la même éthylnarcéine par l'action de $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ sur la solution alcaline de la narcéine. — La méthylnarcéine forme avec le sulfate de méthyle un produit d'addition (à l'azote), fus. à $184-186^\circ$ après cristallisation dans l'alcool.

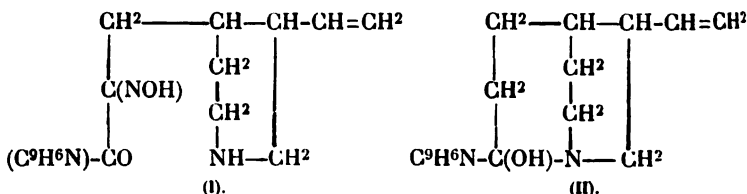
Par action de CH^3I sur le sel de Na de la narcéine en solution dans l'alcool, Freund obtint le composé $\text{C}^{23}\text{H}^{26}.\text{C}^2\text{H}^5.\text{NO}^8.\text{CH}^3\text{I}$; en solution dans l'alcool méthylique, il obtint $\text{C}^{23}\text{H}^{26}.\text{CH}^3.\text{NO}^8.\text{CH}^3\text{I}$; les auteurs n'ont obtenu que l'*iodométhylate de la méthylnarcéine*, fus. à $207-209^\circ$ après crist. dans l'alcool. L'*iodéthylate de l'éthylnarcéine*, fond à $177-179^\circ$. L'*iodométhylate de l'éther éthylique de la narcéine*, fond à $209-211^\circ$. L'*iodéthylate de l'éther éthylique de la narcéine* crist. dans l'alcool en aig. fus. à $191-193^\circ$.

La *méthylhomonarcéine* (solution alcaline d'homonarcéine $+\text{SO}^4(\text{CH}^3)^2$), forme un *chlorhydrate*, crist. dans l'alcool dilué en prismes fus. à $230-231^\circ$; *chloroplatinate*, fus. à $181-182^\circ$; son *éther éthylique* fournit un *chlorhydrate* crist. dans le mélange alcool-éther, fus. à 212° , *chloroplatinate*, fus. à $217-218^\circ$. — Le

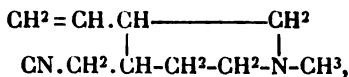
chlorhydrate de l'éthylhomonarcéine, fond à 212° en se décomp.; *chloroplatinate*, fus. à 152-155°. — L'*aponarcéine*, obtenue en chauffant 10 p. de narcéine avec 10 cc. POCl³, fond à 112-115°; après cristallisation dans l'alcool, elle est peu soluble dans l'eau et insol. dans les alcalis; son *chlorhydrate*, C²³H²⁵NO⁷, HCl + H²O, forme des crist. jaune canari, fus. à 144°, peu sol. dans l'eau froide. L'*aponarcéine* régénère la narcéine par ébullition avec les alcalis.

P. CARRÉ.

Contribution à l'étude des alcaloïdes du quinquina ; Paul RABE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 350, p. 180-203; 10.1906). — L'auteur a déjà montré (*Bull.* (3), t. 36, p. 1190; 1906) que l'action de PCI⁵ sur l'isonitrosométhylcinchotoxine fournit de l'acide cinchonique et une base qui devait être le nitrile du méroquinène. Ces recherches confirment ces résultats et conduisent à admettre pour la cinchonine une formule différente de la formule de Kœnigs (*Bull.* (3), t. 12, p. 1189; 1894). La formule de Kœnigs est conforme à l'hydrolyse de la cinchonine. Les propriétés de l'isonitrosocinchotoxine (I) s'accordent mieux avec la formule (II).



1° *Nitrile du N-méthylméroquinène*. — La *méthylcinchotoxine* se prépare en chauffant 2 heures à 120°, 109 gr. d'iodométhylate de cinchonine, 1200 gr. d'eau, 130 gr. d'acide acétique et 130 gr. de lessive de soude (1 : 3); elle fond à 74-75°. L'*isonitrosométhylcinchotoxine*, fus. à 150°, traitée par PCI⁵, fournit le *nitrile du N-méthylméroquinène*,



liquide incolore à odeur de pipéridine, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, dist. à 162° sous 49 mm., à 252-255° sous 741 mm.; D₄²⁰ = 0,9505; n_D²⁰ = 1,4803; α_D²⁰ = + 17°,11 (en solut. aqueuse à 0,971 0/0). Il est facilement volatil avec la vapeur d'eau, et est fortement basique. Par ébullition avec la baryte il conduit à l'acide correspondant ou *N-méthylméroquinène*, masse résineuse, jaune

clair, soluble dans l'eau, l'alcool, CHCl_3 , insol. dans l'éther ; *picrate* $\text{C}^{16}\text{H}^{30}\text{O}^9\text{N}^4$ crist. dans l'eau en aig., dans l'alcool en lamelles jaunes se décomp. vers 218° ; *picrolonate* $\text{C}^{30}\text{H}^{35}\text{O}^7\text{N}^5$, aig. jaunes, décomp. vers 210° ; *éther éthylique* $\text{C}^{12}\text{H}^{21}\text{O}^3\text{N}$, liquide dist. à $147-148^\circ$ sous 22 mm., dont le *chlorhydrate* $\text{C}^{12}\text{H}^{21}\text{O}^3\text{N}, \text{HCl}$ crist. dans l'alcool en aig. prismat. fus. à 177° ; le *chloraurate* crist. dans H^2O en aig. jaunes fus. à $128-130^\circ$; le *picrate* fond à $102-104^\circ$; le *picrolonate* $\text{C}^{22}\text{H}^{20}\text{O}^7\text{N}^5$ fond à $152-154^\circ$.

2° *Nitrile du N-éthylméroquinène*. — L'*isonitroso-éthylcinchotoxine*, crist. dans l'alcool en aig. blanches, fus. à 136° , sol. dans l'alcool chaud et CHCl_3 . Traitée par PCl_5 elle fournit le *nitrile du N-éthylméroquinène*, $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{N}^2$, liquide incolore à odeur de pipéridine. dist. à 268° sous 750 mm., soluble dans l'eau, facilement volatil avec la vapeur d'eau ; *iodométhylate*, $\text{C}^{12}\text{H}^{21}\text{N}^2\text{I}$, crist. dans CH^4O en aig. prismatiques, décomp. à $230-233^\circ$. L'*éther éthylique du N-éthylméroquinène*, $\text{C}^{13}\text{H}^{23}\text{O}^2\text{N}$, est une huile incolore, dist. à $158-160^\circ$ sous 23 mm. ; *chlorhydrate*, crist. dans l'alcool en aig. blanches fus. à 213° ; *bromhydrate*, crist. dans l'acétone en aig. blanches fus. à $187-188^\circ$; il fournit un *dibromure*, $\text{C}^{13}\text{H}^{24}\text{O}^2\text{N}^2\text{Br}^2$, crist. dans l'alcool en aig. blanches se décomp. à 183° . Le *chlorhydrate de l'éthylméroquinène*, $\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{O}^2\text{NCl}$, crist. dans l'acétone en aig. blanches fus. à 166° .

3° *Nitrile du méroquinène*. — La solution chloroformique d'*isonitrosocinchotoxine* (30 gr.) agitée pendant 6 heures à 0° avec PCl_5 (19^{gr}, 4), fournit le *nitrile du méroquinène*, avec un rend. plus faible (6 à 8 0/0, alors que pour les dérivés N-substitués il atteint 30 0/0). Ce nitrile est une huile incolore, dist. à $147-150^\circ$ sous 12 mm. ; *picrolonate*, $\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{O}^3\text{N}^6$, crist. dans l'alcool en lamelles jaunes se décomp. vers $215-217^\circ$. Il se forme, en même temps que le nitrile une combinaison distillant à une température plus élevée, crist. en aig. fus. à 90° .

P. CARRÉ.

Sur quelques nouvelles réactions de l'hématine ; Otto von FURTH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 1-11 ; 30.1.1907). — I. L'hémine réagit vivement avec la phénylhydrazine, à la temp. ordinaire ; il se dégage NH^3 et l'on obtient, par un traitement convenable une poudre brune, insol. dans l'eau, dans les alcalis et dans les acides, peu sol. dans l'éther et le benzène, sol. dans l'alcool, très sol. dans le chloroforme et l'ac. acétique. Ce produit donne de l'hémopyrrol par réduction à l'ac. iodhydrique. — II. La bromophénylhydrazine réagit aussi sur l'hémine. Le produit obtenu est une poudre brune. L'analyse montre que trois moléc. de bro-

mophénylhydrazine ont réagi sur une moléc. d'hématine en dégageant 3NH_3 :



La réduction iodhydrique du produit fournit aussi de l'hémopyrrol.

R. MARQUIS.

CHIMIE ANALYTIQUE

Recherche qualitative de la silice colloïdale ; H. HERMANN (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 318-320 ; 1907). — L'auteur propose de transformer la silice en silicotungstate de césium, sel insoluble et d'un poids moléculaire considérable.

Ce procédé est déjà connu. Behrens et Bourgeois ont signalé, dans leur traité d'analyse microchimique, l'extrême sensibilité du silicomolybdate de rubidium, comme agent de recherche de la silice.

H. COPAUX.

Recherche qualitative et quantitative de l'acide sulfureux, en présence d'acide fluorhydrique ; DEUSSEN (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 320-323 ; 1907). — La méthode est basée sur la réduction des sulfates en sulfures par le charbon.

On fait, avec la substance, du carbonate de soude et une feuille de papier, une cartouche qu'on enroule d'un fil de platine et qu'on chauffe dans un brûleur à pétrole jusqu'à fusion. La masse fondue, broyée avec de l'eau, filtrée, additionnée d'acide acétique et d'acétate de plomb, donne une coloration jaune ou brune en présence de soufre.

On peut, par comparaison colorimétrique, apprécier la teneur en soufre et en retrouver des quantités très faibles (0,0010/0) dans l'acide fluorhydrique ou le fluorure de sodium purs du commerce.

H. COPAUX.

Dosage et séparation du glucinium ; PARSONS et BARNES (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 292-298 ; 1907). — L'hydrate de glucinium est soluble dans une liqueur bouillante de bicarbonate de soude à 10 0/0, tandis que les hydrates d'aluminium et de fer sont insolubles dans les mêmes conditions.

De cette propriété, résulte une méthode de séparation simple

entre le glucinium d'une part, le fer et l'aluminium, de l'autre. Le précipité obtenu doit être redissous dans l'acide chlorhydrique, car il entraîne une fraction du glucinium, puis précipité de nouveau. On peut aussi verser le mélange des chlorures dans un excès de bicarbonate, en solution à 10 0/0 bouillante, et se contenter d'une seule précipitation.

La solution bicarbonatée, acidulée par l'acide chlorhydrique est portée à l'ébullition, puis additionnée d'ammoniaque ; on jette sur filtre l'oxyde de glucinium, et on le lave avec une solution d'acétate d'ammoniaque pour éviter sa transformation colloïdale.

L'alumine ou l'oxyde de fer doivent être également redissous et reprécipités par l'ammoniaque, avant d'être pesés.

D'après les nombres publiés, l'erreur commise atteint au maximum 2 0/0 du poids de glucinium dosé. H. COPAUX.

Sur le dosage de l'aluminium dans les silicates ; HINRICHSSEN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1497-1501 ; 1907). — Pour doser les alcalis dans les silicates, on les désagrége par un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique. Si l'on dose l'alumine dans le produit de désagrégation, on constate que le nombre obtenu est beaucoup plus faible que si l'on avait attaqué la substance par les carbonates alcalins.

Ceci tient, en partie à la volatilisation du fluorure d'aluminium, mais surtout à la formation d'un fluo-aluminate d'ammoniaque, $\text{AlF}_6(\text{NH}_4)_3$, correspondant à la cryolithe et incomplètement précipitable par l'ammoniaque.

Une expérience synthétique le prouve : en ajoutant des quantités croissantes de fluorure d'ammonium à des poids égaux de sulfate d'alumine, la précipitation est de plus en plus incomplète.

L'accroissement de la perte en fonction de la teneur en fluorure d'ammonium suit une courbe brisée en un point ; aux basses teneurs, il semble se former surtout du fluorure d'ammonium et, aux teneurs élevées, du fluo-aluminate.

Donc, il faut, pour appliquer correctement le procédé, volatiliser complètement l'acide sulfurique après l'attaque et calciner faiblement le résidu pour expulser la totalité du fluor. H. COPAUX.

Sur le dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate ; G. JOERGENSEN (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 370-392 ; 1907). — Il résulte de très nombreux essais de l'auteur que le phosphomolybdate d'ammoniaque peut être calciné sur un bec Argand, sans perte d'acide molybdique par volatilisation et servir

ainsi au dosage direct de l'acide phosphorique. Cependant, la composition du précipité n'est pas rigoureusement constante et ce n'est qu'en opérant dans des conditions tout à fait uniformes qu'on peut obtenir une approximation de 1/1000°. La méthode n'est pas suffisamment sûre pour être appliquée au dosage des phosphates commerciaux.

H. COPAUX.

Emploi du carbonate de sodium et de l'oxyde de zinc dans la détermination du soufre et de l'arsenic ; W. C. EBAUGH et C. B. SPRAGUE (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1475-1476 ; 10. 1907).

— Les avantages de cette méthode sont les suivants : la masse après attaque n'est pas fondue et peut être facilement enlevée du creuset ; facilité et rapidité d'attaque ; évaporations supprimées ; petit volume des solutions dans lesquelles sont précipités le sulfate de baryum ou l'arséniate d'argent.

O. BOUDOUARD.

Détermination des chlorures ou des bromures en présence de sulfocyanate ; M. A. ROSANOFF et A. E. HILL (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1467-1475 ; 10. 1907). — La somme chlorure ou bromure + sulfocyanate est obtenue par précipitation avec excès d'une solution titrée de nitrate d'argent et détermination de cet excès par le sulfocyanate d'ammoniaque, d'après la méthode de Volhard. Le précipité de chlorure d'argent doit être filtré ; cette opération n'est pas nécessaire avec le bromure. Puis on détermine le chlore ou le brome sur la solution initiale, en transformant le sulfocyanate en acide cyanhydrique au moyen de l'acide nitrique, chassant la presque totalité de l'acide cyanhydrique et déterminant le chlore ou le brome résiduel en présence de traces de cyanure, par la méthode de Volhard. On a le sulfocyanate initial par différence.

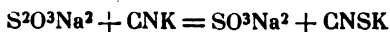
O. BOUDOUARD.

Détermination volumétrique du magnésium dans l'eau ; G. B. FRANKFORTER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1464-1467 ; 10. 1907). — L'auteur supprime l'emploi de l'amidon comme indicateur à cause des incertitudes que présente la fin de la réaction. Il suffit de noter lors de l'addition d'hyposulfite de soude la disparition de la couleur jaune de la solution : le phénomène est très net.

O. BOUDOUARD.

Sur une nouvelle méthode de titrage des hyposulfites seuls ou en présence de sulfites ; GUTMANN (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 485-501 ; 1907). — Le cyanure de potassium et l'hyposulfite de

soude réagissent en formant du sulfite et du sulfocyanate de potassium :



Cette réaction est quantitative et peut servir de base à un dosage.

On ajoute à la solution d'hyposulfite 3 à 5 fois la quantité de cyanure nécessaire, puis 2 cc. de soude caustique à 15 0/0 et l'on chauffe une demi heure au bain-marie. La réaction est alors terminée et le liquide contient sulfite, sulfocyanate et cyanure en excès. L'excès de cyanure est exactement saturé dans le liquide alcalin par addition de liqueur d'argent, jusqu'à formation d'un louche (méthode de Liebig). On acidule alors par l'acide nitrique ; le cyanure précipite. On étend à un volume déterminé et, dans une partie aliquote, on détermine le sulfocyanate par le procédé de Charpentier-Volhard.

H. COPAUX.

Dosage iodométrique des acides chromique et chlorique et des peroxydes de manganèse et de plomb ; FARSOE (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 308-310 ; 1907). — La distillation de l'acide chlorhydrique, dans le procédé iodométrique de Bunsen, doit être surveillée attentivement, si l'on veut éviter les absorptions. Pour remédier à cet inconvénient, l'auteur remplace l'acide chlorhydrique par un mélange de 1 à 2 gr. de bromure de potassium avec 20 cc. d'acide sulfurique concentré et 80 cc. d'eau. Il distille pendant 15 à 20 min. dans un appareil à joints rodés, sous un courant d'acide carbonique, recueille le brome dans une solution d'iodure de potassium et titre par l'hyposulfite.

Les nombres obtenus sur des échantillons d'épreuve sont très satisfaisants.

H. COPAUX.

Dosage volumétrique de l'azote dans les nitrates ; VRIENS (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 414-420 ; 1907). — Lorsqu'on fait bouillir un nitrate avec un sel ferreux, en présence d'acide sulfurique concentré, il se forme du sel ferrique et l'addition de ferricyanure communique au liquide une teinte brune ou bleue, suivant que l'oxydation du sel ferreux est complète ou partielle.

Cette réaction, appliquée dans des conditions uniformes et comparatives, permet de doser exactement et commodément l'acide nitrique dans les nitrates.

On dissout 5 gr. de substance dans 1 litre d'eau et l'on prélève 10 cc. On les dilue à 200 cc., on ajoute 10 cc. d'acide sulfurique

fort et un volume connu d'une solution de sel de Mohr, à 25 gr. par litre, versée à l'aide d'une burette. Après une ébullition de deux minutes, on ajoute 1 cc. de ferricyanure de potassium à 0,1 0/0 et l'on renouvelle cette opération jusqu'à la limite du virage, en variant les quantités de sel ferreux.

Le réducteur est étalonné sur une solution connue de nitrate pur, traitée de la même manière.

Les analyses faites sur des mélanges de nitrates avec des sulfates et des oxalates alcalins ont donné des résultats très satisfaisants.

H. COPAUX.

Dosage gazométrique de l'hydrogène contenu dans les substances minérales et organiques ; LIDOFF (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 357-370; 1907). — Le magnésium au rouge déplace l'hydrogène des hydrocarbures et fixe le carbone. L'auteur ayant montré, avec Kuznezoff, que cette réaction est à peu près quantitative, l'a transformée depuis en un mode général de recherche de l'hydrogène, aussi bien dans les corps minéraux que dans les corps organiques.

On prend une quantité de substance variable avec la richesse en hydrogène, par exemple, 100 milligr. pour une teneur de 3 à 70/0; on la mélange dans un mortier avec 0,6 à 1 gr. de magnésium en poudre et on l'introduit dans un petit tube de verre peu fusible et bien sec, ayant 12 à 13 cent. de longueur et 7 à 9 mm. d'ouverture. On recouvre jusqu'à une hauteur de 9 à 10 cent. de magnésium en poudre préalablement calciné dans un courant d'hydrogène et l'on ajoute une petite spirale en aluminium mince. Le tube étant relié par un caoutchouc épais avec une burette à gaz quelconque, on chauffe comme pour une combustion ordinaire, en maintenant dans l'appareil une légère dépression et l'on mesure le gaz dégagé.

Pour les substances riches en oxygène, la proportion de magnésium doit atteindre environ 10 fois celle de la substance pour modérer la violence de la réaction.

L'auteur donne le détail de nombreuses analyses, faites sur l'eau, sur divers minéraux et sur des substances organiques de toutes sortes.

En bien des cas, l'erreur, tantôt positive, tantôt négative, est supérieure à celle qu'on obtiendrait par la méthode ordinaire, notamment pour l'acide borique, l'acétamide, l'orthotoluidine, la caféine, où elle atteint jusqu'à 1,8 0/0. Cependant, ce procédé rendra sans doute de grands services dans des cas particuliers.

Il est à remarquer que la diimide N^2H^2 , gaz inerte comme l'a-

zote, est absorbée intégralement par le magnésium au rouge, comme l'azote lui-même.

H. COFAUX.

Nouveaux résultats dans l'électro-analyse ; T. P. Mc CUTCHEON Jr (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1445-1455 ; 10.1907). — Généralisation de la méthode Hildebrand (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 447), qui emploie une cathode de mercure et une anode d'argent dans une cellule convenablement disposée. Des essais de remplacement de l'argent par le plomb, le cadmium, le bismuth et le zinc ont été infructueux.

Les amalgames de lithium, sodium, potassium, calcium, baryum et strontium se décomposent dans le compartiment extérieur avec formation d'hydrates qu'on peut titrer ; le chlore se réunit sur l'anode. Les amalgames de cadmium, étain, antimoine, fer, aluminium, chrome, manganèse, zinc, nickel, cobalt, vanadium, zirconium, thorium, métaux rares, magnésium et uranium se décomposent dans le compartiment intérieur avec formation d'hydrates.

L'auteur utilise cette différence d'action des amalgames pour séparer des éléments appartenant à chacune des catégories : les résultats numériques obtenus sont très satisfaisants. Enfin, le dispositif expérimental adopté permet de doser directement un mélange de chlorures de potassium et de sodium : on pèse le chlore sur l'anode et on titre la totalité de la potasse et de la soude dans le compartiment extérieur.

O. BOUDOUARD.

Électrolyse des combinaisons halogénées des métaux alcalino-terreux ; H. S. LUKENS et E. F. SMITH (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1455-1460 ; 10.1907). — Par application de la méthode Hildebrand-Mc Cutcheon, les auteurs opèrent très facilement, par la voie électrolytique, les séparations suivantes : sodium et potassium de calcium et magnésium — baryum et strontium de calcium et magnésium — baryum et strontium de magnésium — alcalins et alcalino-terreux de fer et aluminium. Les résultats numériques montrent un parfait accord entre les quantités à doser et les quantités véritablement dosées.

O. BOUDOUARD.

Électrolyse des chlorures métalliques par l'emploi d'une anode rotative en argent et d'une cathode en mercure ; T. P. Mc CUTCHEON et E. F. SMITH (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1460-1464 ; 10.1907). — Expériences faites sous 8 volts avec vitesse de 200 tours par minute et se rapportant aux chlorures des terres rares, fer, aluminium, chrome, cobalt, zinc, cuivre, nickel, étain,

thorium, zirconium, titane, uranium. Les métaux à sesquioxyde donnent l'hydroxyde à l'état colloïdal stable ; les métaux à protoxyde ou bioxyde ne se comportent pas de même, ou du moins l'état colloïdal serait très instable.

O. BOUDOUARD.

Détermination quantitative du sulfure de carbone dans les mélanges de benzène et de sulfure de carbone ; E. P. HARDING et J. DORAN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1476-1480 ; 10.1907). — Mémoire préliminaire pour déterminer le rapport du cuivre ou de l'oxyde de cuivre au sulfure de carbone lors de la formation du xanthate de cuivre. Les essais ont donné le rapport 1.0 : 1.927 ; avec la formule $(\text{CSOC}^{\text{H}}\text{S})^{\text{H}}\text{Cu}$, le rapport est 1.0 : 1.9126. Le composé formé est donc du xanthate cuivrique. Cette question était intéressante à étudier à cause du sujet du mémoire suivant.

O. BOUDOUARD.

Détermination du sulfure de carbone dans le gaz d'éclairage ; E. P. HARDING et J. DORAN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1480-1482 ; 10.1907). — On fait passer un volume connu de gaz dans de la potasse caustique pour absorber CO^2 , on sèche sur l'acide sulfurique et on absorbe le sulfure de carbone dans la potasse alcoolique absolue. La solution de xanthate de potassium est acidifiée avec l'acide acétique, précipitée par un excès d'acétate cuivrique titré ; le xanthate de cuivre est filtré et lavé, et l'excès d'acétate de cuivre est déterminé iodométriquement.

Dans le gaz de Minneapolis, les auteurs ont trouvé de 28^{cc},1 à 32^{cc},1 dans un mètre cube pour une période de huit jours.

O. BOUDOUARD.

Dosages d'alcool éthylique par le réfractomètre à immersion de Zeiss ; WAGNER et SCHULTZE (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 508-515 ; 1907). — Tables donnant la teneur des mélanges d'alcool et d'eau en fonction de l'indice de réfraction.

Ces nombres ont été déterminés sur un alcool très pur, et à température constante.

H. COPAUX.

Une méthode pour la détermination quantitative des méthylpentoses ; Adolf JOLLES (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 38-43 ; 30.1.1907). — L'auteur a proposé (*Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., Wien*, t. 114, Abth. IIb) pour la détermination des pentoses, une méthode basée sur la transformation en furfural par distillation avec HCl ; on dose ensuite le furfural par addition

au distillat d'un excès connu de bisulfite titré et titrage iodométrique du bisulfite non combiné. Il montre ici que cette méthode est également applicable aux méthylpentoses. Lorsqu'il s'agit d'un mélange de pentoses et de méthylpentoses, on les sépare en utilisant une observation de Bergell et Suleiman Bey d'après laquelle les dérivés barytiques des pentoses sont insolubles dans l'alcool. On trouvera dans le mémoire la technique du procédé ainsi que les chiffres justificatifs.

R. MARQUIS.

CHIMIE INDUSTRIELLE

Sur la caustification du carbonate de soude ; Rud. WEGSCHEIDER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 87-99 ; 30.1.1907). — La caustification du carbonate de soude par la chaux entraîne toujours une certaine perte de soude (2 0/0 environ). Pour expliquer ce phénomène, l'auteur étudie les équilibres des systèmes



en présence d'eau, ainsi que les conditions d'existence des sels doubles : $(\text{CO}^3)^2\text{CaNa}^2$ et $(\text{CO}^3)^2\text{CaNa}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ ou pirssonite, qui peuvent prendre naissance au sein des solutions.

L'auteur pense que la perte en soude provient de ce qu'une certaine quantité de pirssonite se trouve entourée de carbonate de chaux et échappe ainsi à l'action de l'eau.

R. MARQUIS.

Corrosion électrolytique des laitons ; A. T. LINCOLN, D. KLEIN et P. E. HOWE (*Chemistry*, t. 11, n° 7, p. 501-536 ; 10. 1907). — Les laitons examinés, dont la composition se rapprochait de celle des diverses solutions solides, ont été recuits à 400° pendant plusieurs semaines, puis soumis à la corrosion électrolytique dans des solutions normales (chlorure, nitrate, sulfate, acétate et carbonate de sodium, nitrate et oxalate d'ammonium).

En général, la corrosion électrolytique donne un produit de même composition que la prise d'essai pour les laitons à haute teneur en cuivre (plus de 50 0/0) ; avec les métaux à faible teneur, le produit de corrosion est pratiquement du zinc pur. L'intensité de la corrosion dans NaCl décroît si la teneur en cuivre augmente ; dans les nitrates de sodium et d'ammonium, l'oxalate d'ammonium

et l'acétate de sodium, l'intensité de la corrosion augmente si la teneur en cuivre diminue, pour les laitons riches ou très pauvres en cuivre. Avec le sulfate de sodium, elle est sensiblement constante.

Les laitons α , $\alpha + \beta$ ou β donnent des produits de corrosion de même composition que les produits initiaux. La présence de cristaux γ semble diminuer l'intensité de la corrosion; les laitons $\gamma + \epsilon$ et $\epsilon + \eta$ donnent pratiquement du zinc pur. La présence de petites quantités d'étain ne modifie pas l'allure générale des résultats précédents.

Des essais de corrosion chimique ont été entrepris, mais les déterminations faites ne sont pas satisfaisantes. O. BOUDOUARD.

Étude de lignites du Nord-Ouest (I) : humidité et hygroscopicité; G. B. FRANKFORTER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1488-1496; 10.1907). — Résultats numériques obtenus par différentes méthodes sur diverses variétés de lignites. O. BOUDOUARD.

Composition de quelques graines comestibles de Chine; R. W. LANGLEY (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1513-1515; 10.1907). — Ce travail se rapporte à la valeur nutritive du Lotus chinois (*nymphaea tetragona*), de l'amande douce chinoise (*prunus amygdalus*), de la noix Gingko (*Gingko biloba*). On trouvera au mémoire original les détails des analyses; voici les principaux résultats :

	Ginkgo.	Lotus.	Amandes.
Protéines.....	13,1	21,3	25,0
Amidon.....	67,9	47,4	"
Mat. grasse.....	2,9	2,6	57,3
Cendres.....	3,4	4,5	2,7
MgO.....	7,0	9,23	13,80
CaO.....	1,8	6,25	10,70
K ² O.....	55,2	36,9	34,6
P ² O ⁵	14,7	37,0	37,50

O. BOUDOUARD.

Examen des farines blanches; F. J. ALWAY et R. A. GÖRTNER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1503-1513; 10.1907). — Une farine blanchie et une farine naturelle peuvent être distinguées l'une de l'autre; la quantité du produit employé est facilement déterminée d'après la quantité des produits de la réaction restant dans la farine. Dans les farines blanchies, il n'existe ni peroxyde d'azote,

ni acide nitreux ; la réaction caractéristique est celle des nitrites qui sont toujours en petite quantité. La quantité de nitrite dans une farine blanchie est sensiblement proportionnelle à la quantité de peroxyde d'azote employé.

O. BOUDOUARD.

Formation de composés sulfurés volatils dans la viande ; leur influence sur la recherche des sulfites ajoutés ; A. L. WINTON et E. M. BAILEY (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1499-1508 ; 10. 1907). — Ces composés sulfurés se forment pendant la décomposition de la viande et semblent consister principalement en hydrogène sulfuré, sulfure d'éthyle, mercaptans méthylrique et éthylique. Sur des prises d'essai de 50 gr. de viande, on a trouvé, après le 14^e jour, 1^{me}, 4 dans le bœuf, 2,1 dans le mouton, 4 dans le veau, 2,4 dans le porc. A l'aide d'une solution diluée de sulfate de cuivre (1 0/0), il est possible de retenir le soufre de l'hydrogène sulfuré et des mercaptans ; on laisse ainsi passer le gaz sulfureux qu'on dose par les procédés habituels.

O. BOUDOUARD.

APPAREILS

Sur le contrôle des appareils de mesures en volumes ; SCHLESSER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 392-414 ; 1907).

Four à résistance de platine pour points de fusion et combustions ; S. A. TUCKER (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1442-1444 ; 10. 1907). — Le tube intérieur est en quartz ; la matière isolante est l'amiante. On peut atteindre 1300° en quelques minutes avec 25 ampères et 11 volts.

O. BOUDOUARD.

Générateur de gaz à pression constante sur un large intervalle de pression ; A. W. BROWNE et M. J. BROWN (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 864-867 ; 6. 1907). — La pression peut varier de 5 mm. à 270 mm. de mercure, par suite d'un dispositif particulier dont on trouvera la description au mémoire original.

O. BOUDOUARD.

Une forme correcte d'un appareil à analyses de gaz pour les essais commerciaux ou industriels ; W. A. BONE et R. V. WHEELER (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 10-12, 1. 1908). — Cet appareil

eudiométrique consiste dans une modification plus ou moins profonde des différents types existants et a servi pour l'analyse des mélanges d'oxygène avec les divers hydrocarbures ; méthane, éthane, éthylène, acétylène, propane, propylène, triméthylène, butane, butyl ne, pour l'analyse des produits de combustion partielle de ces hydrocarbures et des différentes formes de gaz industriels : gaz à l'eau, gaz naturel, gaz d'huile, gaz des fosses à fermentation, gaz des fours à vent, etc. Il se compose essentiellement de trois parties : 1° un manchon à eau contenant les tubes de mesure des gaz dans lesquels on peut faire varier la pression au moyen d'un réservoir à mercure pouvant monter ou descendre le long d'un bâtis ; 2° un tube absorbant ; 3° un tube eudiométrique, les gaz pouvant être ramenés à chaque fois de ces tubes dans le tube mesureur.

Un dessin schématique accompagne la description de l'appareil qui a donné de bons résultats.

A. HÉBERT.

Sur l'emploi des filtres en pierre naturelle ; O. WENTZKI (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 146-148 ; 1.1908). — Description des filtres en pierre naturelle, système Lanz. Ces filtres sont construits avec une pierre qui occupe un volume de 551 cmc. par kgr., dont la partie pleine occupe 385 cmc. et la partie poreuse 165 cmc. Ils sont constitués par des morceaux de pierre taillés, creux à l'intérieur, les cavités étant réunies par un tube collecteur lorsqu'on associe plusieurs filtres. La filtration s'y fait de l'extérieur à l'intérieur. Ils sont très commodes pour la filtration des eaux et de tous les liquides chimiques qui ne renferment pas de matières gélatineuses en suspension, car celles-ci bouchent les pores de la pierre. Lorsqu'on veut filtrer des liqueurs acides, il faut tout d'abord nettoyer le filtre avec un acide de façon à dissoudre la partie de la pierre soluble dans les acides, puis à l'eau jusqu'à ce que celle-ci passe neutre. Ces filtres sont construits par la maison Buchheim et Heister, de Francfort S.-M.

P. CARRÉ.

Un régulateur de vide automatique ; A. E. ANDREWS (*Chem. News*, t. 96, p. 76 ; 8.1907). — Appareil basé sur l'emploi d'un ressort destiné à régulariser la pression.

A. HÉBERT.

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur la propriété que possèdent les éléments de pouvoir se combiner entre eux (II) G. TAMMANN (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 55, p. 289-296; 11.9.1907). — Comparer G. Tammann, (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 49, p. 113; 1906. *Bull.* (4), t. 2, p. 4; 1907). — Après avoir passé en revue les travaux antérieurs relatifs aux alliages binaires et à leurs constituants de nature chimique, l'aut. a été amené à formuler les règles suivantes :

Si l'on fait exception pour les sels et pour les corps analogues, les composés binaires ne satisfont pas à la valence ordinaire des métaux constituants. Exemple : NaZn^{12} , NaCd^5 , NaHg^4 ... etc.

Si trente-six des combinaisons satisfont aux valences, il est probable que cette concordance est tout à fait accidentelle, et elle ne doit guère étonner, étant données les limites relativement restreintes entre lesquelles la variation de valence peut se produire. Si l'antimoine donne des composés binaires qu'on pourrait appeler normaux au point de vue de la valence, il faut noter aussi que cet élément possède de grandes analogies avec les éléments non métalliques. Du reste, un métal en s'unissant à d'autres métaux d'un même groupe naturel donne souvent des combinaisons à formules discordantes (voir ci-dessus).

Lorsqu'un élément métallique est susceptible de s'unir à un métal d'un groupe naturel, il peut aussi se combiner aux autres métaux du même groupe, la règle ne comporte que peu d'exception. Toutefois, elle ne s'applique pas à deux éléments tels que Sb et Bi appartenant au même groupe mais dont les fonctions chimiques ne sont pas les mêmes (propriétés métalliques et métalloïdiques). C'est ainsi que le bismuth ne se combine ni aux métaux du groupe de Cu, ni aux métaux du groupe de Fe. L'antimoine par contre, donne de nombreuses combinaisons. V. THOMAS.

Attraction moléculaire; examen de sept éthers (VII); J. E. MILLS (*Chemistry*, t. 11, n° 8, p. 594-622; 11.1907). — Ethers étudiés : formiate de propyle, acétates d'éthyle et de propyle, propionates de méthyle et d'éthyle, butyrate et isobutyrate de méthyle. Les résultats obtenus montrent que l'équation déjà donnée dans les mémoires précédents est vérifiée, et que les forces

moléculaires varient en raison inverse du carré de la distance entre les particules attractives.

L'équation de Crampton ($L = 2RT \log_e \frac{d}{D}$) donne, pour la chaleur de vaporisation, des nombres trop élevés pour les faibles tensions de vapeur; aux tensions de vapeur élevées, dans le voisinage du point critique, l'équation se vérifie. O. BOUDOUARD.

Sur l'état moléculaire des sels dissous dans les sels fondus:
H. W. FOOTE et LEWY (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 494-506; 5.1907). — Etude de l'abaissement du point de solidification des solutions salines dans ClO^3Na fondu. Les déterminations ont porté sur les sels : NaCl , NO^3Na , NaBr , CO^3Na^2 , CrO^4Na^2 , NaF , ClO^3K , ClO^3Cs , $(\text{ClO}^3)^2\text{Ba}$, ClO^3Ag . Les poids moléculaires déduits de ces mesures sont à peu près normaux; il y a dissociation partielle du sel dissous, mais pas de polymérisation. $K = 11500$. La chaleur spécifique de ClO^3Na est, à l'état liquide, 0,581; à l'état solide, 0,281.

P. CARRÉ.

Distribution des matières solubles entre l'eau et le sol:
F. K. CAMERON et H. E. PATTEN (*Chemistry*, t. 11, n° 8, p. 581-593; 11.1907). — Expériences faites avec les systèmes suivants : sol, violet de gentiane, eau; sable quartzeux, éosine, eau; fumier, sol, eau.

La distribution des matières solubles entre un dissolvant et un absorbant présente en général les mêmes caractères avec le sol et les autres absorbants, et la grandeur de la capacité d'absorption peut varier beaucoup d'une substance à l'autre.

Le phénomène peut être représenté par la formule $C^* : C_1 = K$, n pouvant être plus petit, égal ou plus grand que l'unité. Avec les sols, le changement des surfaces ou flocculation introduit un facteur de correction, et la formule devient plus complexe.

O. BOUDOUARD.

Sur la miscibilité des solutions alcalines aqueuses des phénols avec les substances organiques insolubles dans l'eau;
Rudolf SCHEUBLE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 473-480; 30.1.1907). — Les sol. alcalines de divers phénols sont miscibles avec différents liquides organiques insolubles dans l'eau. L'auteur a fait une étude quantitative de ce phénomène. Le tableau suivant indique les quantités en grammes de substances qui donnent un mélange limpide avec 5 cc. de KOH à 250 gr. par litre (étant entendu

qu'il s'agit toujours d'un mél. ternaire : potasse, phénol et autre substance).

	Phénol.	m.-Crésol.	m.-Xylé- nol-1.3.4.	Carvacrol.
Alcool octylique : 1,64 (2 cc.)....	2,6	1,1	1,0	1,8
Alcool octylique : 4,1 (5 cc.)....	3,9	1,8	1,7	2,6
Toluène : 1,74 (2 cc.).....	4,9	4,4	4,1	4,0
Toluène : 2,61 (3 cc.).....	6,7	5,1	5,0	4,8
Heptane : 1,36 (2 cc.).....	15,0	6,4	"	4,6

R. MARQUIS.

Sur la solubilité dans les mélanges de solvants ; W. HERZ et G. ANDERS (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 271-278) (V). — Voyez *Bull.* (3), t. 34, p. 910 ; t. 36, p. 881 et 916 ; (4), t. 2, p. 1262. — Le mémoire comprend de très nombreuses données que nous ne pouvons reproduire ici et qui concernent :

1° Les solutions dans le mélange eau + alc. méthylique.

Densité des différents mélanges ; coefficients relatifs de frottement interne (n).

Densités des sol. de KCl, KBr et KI. Détermination pour ces dissol. de n , de la conductibilité moléculaire λ ; solubilité de ces sels dans les différents mélanges.

En appelant L la solub. en millimol. des différents sels dans 100^{cc} du mélange de solvant, l la solubilité calculée théoriquement, en supposant que la solubilité soit une propriété additive, on constate que le rapport $\frac{l-L}{l}$ croît au fur et à mesure que le mélange s'enrichit en alcool et atteint, pour une concentration déterminée, une valeur constante. Avec KCl, KBr et KI, la composition du solvant pour laquelle la constante est atteinte est de 78.1 0/0 d'alcool ; cette constante est égale elle-même à 0.78, 0.62 et 0.22.

2° La solubilité du sucre dans les mélanges d'eau et d'alcool ($t = 14^\circ$).

$L-l$ est négatif et maximum pour une teneur de la solution saturée de 1^{mol},07 d'alcool et 1^{mol},64 d'eau (pour 100 cc. de solution) ; $\frac{l-L}{l}$ croît régulièrement en même temps que la quant. d'alcool du mélange.

3° La solubilité de KCl et NaCl dans les mélanges eau + alcool.

$L-l$ est négatif et maximum pour une solution saturée renfermant pour 100 cc. 0^{mol},88 alcool et 2^{mol},8 d'eau (KCl), et 0^{mol},88

alcool et 2^m,7 d'eau (NaCl); $\frac{I-L}{I}$ croît régulièrement avec la teneur du mélange en alcool.

4° La solubilité de KCl, KBr, NaCl, AmCl dans les mélanges eau + glycérine ($t = 25^\circ$).

Pour ces mélanges, $\frac{I-L}{I}$ devient constant pour des solutions renfermant :

0,61 glycérine.....	2,6 eau	KCl
0,58 —	2,5 —	KBr
0,62 —	2,7 —	NaCl
0,56 —	2,4 —	AmCl

Les valeurs de la constante sont respectivement égales à 0.17, 0.10, 0.10 et 0.07.

5° La solubilité de I dans le mélange eau + glycérine ($t = 25^\circ$).

Pour glycérine = 0.37, eau = 4.1, $\frac{I-L}{I}$ est maximum et = à 0.82.

6° La solubilité de l'ac. succinique dans les mélanges eau + glycérine ($t = 25^\circ$).

$L-I$ est positif et $\frac{L-I}{I}$ croît avec la teneur du mélange en glycérine.

V. THOMAS.

Solution dans un solide dissous; C. L. PARSONS (*Chemistry*, t. 11, n° 9, p. 659-680; 12.1907). — L'auteur étudie, au point de vue cryoscopie et conductibilité électrique, les systèmes camphre-acide acétique-eau, iode-acide acétique-eau, oxyde de plomb-acétate de plomb-eau, iode-iodure de potassium-eau, cyanure d'argent-cyanure de potassium-eau, borax-acide borique-eau. Les résultats numériques obtenus conduisent l'auteur aux conclusions suivantes.

Un solide en solution peut agir, et même agit fréquemment vis-à-vis des autres corps dissous exactement comme si c'était un liquide miscible avec le dissolvant dans lequel le deuxième corps est lui-même soluble. Beaucoup d'effets osmotiques appelés anormaux sont facilement expliqués sans autre hypothèse que celle d'une solution.

Il est expérimentalement démontré que dans beaucoup de cas où l'on suppose des molécules complexes, les deux corps dissous tendent à se séparer l'un de l'autre à travers une membrane. Dans

d'autres cas, ce phénomène ne se présente pas. Même quelquefois, l'étude de la cryoscopie et de la conductibilité électrique, dans le cas de la première catégorie, conduisent à des conclusions opposées.

O. BOUDOUARD.

Solutions métalliques dans des dissolvants non-métalliques ; 1° propriétés générales des solutions métalliques dans l'ammoniaque liquide ; C.-A. KRAUS (*Am. Chem. Soc.*, t. 39, p. 1557-1571 ; 11.1907). — Le lithium est soluble dans l'éthylamine et le potassium dans l'éthylène-diamine ; les métaux alcalins sont insolubles dans les amines primaires supérieures, les amines secondaires et tertiaires. Ils sont solubles dans tous les dissolvants inactifs contenant beaucoup d'ammoniaque, et la solubilité est d'autant plus faible que la quantité d'ammoniaque est plus petite.

Les solutions diluées de NaPb^2 sont électrolytiques ; l'étain donne un phénomène analogue.

La courbe de solubilité du sodium dans l'ammoniaque est donnée et discutée ; la vitesse de la réaction $\text{Na} + \text{NH}_3 = \text{NaNH}_2 + 1/2\text{H}_2$ est étudiée : constante pendant quelques jours, elle s'accélère ensuite, et l'auteur pense que cette augmentation de vitesse est due à la présence de la sodamide solide.

O. BOUDOUARD.

Sur le déplacement réversible des métaux en solution aqueuse ; G. Mm. PHAIL SMITH (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 506-542 ; 4.1907). — Etude du déplacement des métaux alcalins et alcalino-terreux de leurs solutions salines par les métaux alcalins et alcalino-terreux à l'état d'amalgame. L'amalgame est agité quelque temps avec la solution saline, lavé rapidement à l'eau distillée, puis analysé. L'auteur a trouvé que :

Les 16 paires de métaux suivants à l'état d'amalgame se déplacent l'un l'autre de leurs solutions salines : K.Na ; K.Li ; K.Ba ; K.Sr ; K.Ca ; K.Mg ; Na.Li ; Na.Ba ; Na.Sr ; Na.Ca ; Na.Mg ; Li.Sr ; Li.Ca ; Ba.Mg ; Sr.Ca ; Sr.Mg. — En présence de Hg, le Li peut être déplacé de la solution de chlorure et d'hydrate mélangés par Mg avec formation d'amalgame de Li ; d'une manière analogue, Ba peut être déplacé de la solution de son chlorure par l'amalgame d'un métal plus électro-négatif, Sr ou Ca.

Les amalgames liquides des métaux alcalins et alcalino-terreux sont des solutions dans Hg, de composés dont la formule générale est MHg^m (avec exception possible pour Mg), et qui renferment seulement un atome de métal alcalin ou alcalino-terreux pour une molécule d'amalgame. La stabilité de ces amalgames croît

dans l'ordre Li, K, Na pour les alcalins, et dans l'ordre Ca, Sr, Ba pour les alcalino-terreux.

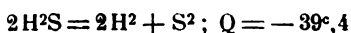
P. CARRÉ.

Dissociation de l'hydrogène sulfuré; G. PREUNER (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 55, p. 279-288; 11.9.1907). — L'aut. a étudié les conditions de l'équilibre.



en faisant usage de la méthode de Löwenstein (*Zeit. phys. Chem.*, t. 54, p. 715; 1906). L'appareil utilisé comportait, entre autres, un petit tube de platine servant de membrane semi perméable. La formation lente à la surface de ce tube de sulfure de platine apporte quelque perturbation au phénomène de diffusion.

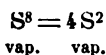
A 830°, 950, 1050, 1140 et 1240° les pressions d'H nécessaires pour l'équilibre sont respectivement de 6.6, 11.1, 16.3, 20.8 et 25.8 cm. de mercure. Ces données permettent de calculer l'énergie totale Q mise en jeu dans la réaction



Q étant connu, on en déduit inversement le degré de dissociation du système aux diverses températures. On trouve

Température (absolue)									
500	700	900	1100	1230	1330	1410	1660	1800	2000
$0,233 \cdot 10^{-3}$	$0,263 \cdot 10^{-2}$	$0,233 \cdot 10^{-1}$	$0,908 \cdot 10^{-1}$	0,164	0,240	0,317	0,492	0,648	0,761

Ces résultats conduisent à considérer la réaction



comme absorbant environ 43,200 cal. Ce chiffre, comme l'indiquent d'autres considérations, est trop faible.

V. THOMAS.

Contribution à la théorie de la précipitation des métaux par l'hydrogène sulfuré. Action de l'hydrogène sulfuré sur les sels de zinc; Stanilaus GLIXELLI (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 55, p. 297-320; 11.9.1907). — L'aut. a étudié la vitesse de la réaction :



en solutions de concentrations variables.

Le sulfure de zinc, précipité en milieu alcalin (β sulfure) retient beaucoup plus d'eau que celui formé en milieu acide (α sulfure), mais rien ne tend à faire considérer ces deux formes de sulfures

comme correspondant à des degrés d'hydratations différents; ce sont, bien vraisemblablement, des combinaisons d'absorption; les différences de propriétés que ces sulfures présentent peuvent être attribuées à leur degré différent de division.

La solubilité dans l'acide sulfurique étendu est 4, 6 fois plus grande pour la variété β que pour la variété α .

La vitesse de précipitation du sulfure de zinc par l'hydrogène sulfuré diminue rapidement au fur et à mesure que croît, dans la solution, la concentration en acide. Du reste la précipitation n'est jamais immédiate : la précipitation ne se produit qu'après un certain temps (période d'induction). La durée de cette période croît avec la teneur en acide, jusqu'au moment où la solution étant par trop acide, la précipitation n'a plus lieu. La précipitation ne représente pas du reste un phénomène réversible; mais on se trouve en présence de faux équilibres, que l'on évite par addition de sulfure de zinc, de cadmium ou de cuivre, ou par addition de silice. Les déterminations de la limite des faux équilibres, en milieu plus ou moins acide, ne donnent pas de résultats très concluants.

La séparation du zinc de Ni et de Co en solution acide, au moyen de H^2S , ne dépend pas de conditions d'équilibre différentes, mais de la durée de la période d'induction.

V. THOMAS.

Sur la conductibilité et la viscosité de certains sels en solution dans l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acétone et dans les mélanges binaires de ces solvants; H. C. JONES et L. Mac MASTER (*Am. chem. Journ.*, t. 36, p. 325-409; 10.1907). — Les aut. ont mesuré, par les méthodes déjà utilisées (*Bull.* (3), t. 34, p. 1316; t. 36, p. 1076; 1906), la fluidité de l'eau, des alcools méthylique et éthylique, de l'acétone et des mélanges binaires de ces solvants, la fluidité et la conductibilité des solutions de $LiBr$ et de $CoCl^2$ dans ces liquides, à diverses concentrations. Cette conductibilité présente un minimum dans le cas où le solvant est un mélange d'eau et d'alcool, ou d'eau et d'acétone; ce minimum est plus prononcé à basse température; il est en relation intime avec le minimum observé pour la fluidité. La conductibilité des solutions de $LiBr$ dans les mélanges des alcools méthylique et éthylique peut se calculer par la règle des mélanges; dans le cas de $CoCl^2$ on trouve des résultats un peu différents de ceux calculés. La fluidité des solutions dans un mélange d'alcool et d'acétone peut aussi se calculer par la règle des mélanges; on peut en conclure que ces deux solvants ne forment pas de combinaisons quand on les mélange. La conductibilité de ces dernières solutions

présente un maximum qui est dû, pensent les auteurs, à une diminution de l'espace dans lequel se trouvent les ions.

Les coefficients de température de conductibilité et de fluidité sont du même ordre de grandeur. Le coefficient de température de LiBr est toujours positif, dans les cas étudiés ; CoCl² donne, à la température ordinaire, un coefficient de température négatif pour les solutions acétoniques. Pour un mélange donné on trouve une dilution correspondant à un coefficient de température nul et au maximum de conductibilité observé à une température plus élevée. Le coefficient de température croît généralement avec la dilution en solutions aqueuse et non aqueuse.

On trouvera dans le mémoire original de nombreux tableaux numériques des mesures effectuées.

P. CARRÉ.

Sur la viscosité des liquides et des solutions ; H. C. JONES et W. R. VEAZEY (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 405-410; 3.1907). — Les auteurs cherchent à expliquer l'accroissement de la viscosité des mélanges d'eau et d'alcool, par rapport à chacun de ces constituants, et le coefficient de viscosité négatif de certains sels dissous dans l'eau. On peut admettre que dans le mélange eau-alcool, les associations moléculaires sont changées et deviennent plus petites. Cette conception s'accorde avec une étude antérieure de Jones (*Am. Chem. Journ.*, t. 36, p. 325) de laquelle il résulte que la conductibilité des solutions présente un minimum quand la viscosité est maxima.

Un certain nombre de sels diminuent la viscosité de l'eau. Cette diminution dépend des volumes relatifs de l'anion et du cation ; les anions tendent à augmenter la viscosité de l'eau, tandis que certains anions diminuent la viscosité.

P. CARRÉ.

Sur la solubilité ; E. C. BINGHAM (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 549-557; 5.1907). — L'auteur a étudié la miscibilité d'un grand nombre de liquides deux à deux. On trouvera dans le mémoire original un tableau qui résume ces déterminations. Les liquides de faible grandeur moléculaire ne peuvent, souvent, se mélanger aux liquides de grandeur moléculaire élevée. On remarque aussi que la présence de faibles quantité d'eau peut être cause de la non miscibilité de deux substances.

P. CARRÉ.

Sur la solubilité ; E. C. BINGHAM (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 91-118 ; 7.1907). — Etude de la miscibilité d'un grand nombre de solvants minéraux et organiques au-dessus et au-dessous de leur

point critique de dissolution. On trouvera dans le mémoire original un tableau des déterminations effectuées. La miscibilité de deux substances dépend de l'attraction des particules, cette attraction étant inversement proportionnelle aux volumes moléculaires. La présence d'une trace d'eau est parfois la cause de la non miscibilité de deux liquides; on pourrait utiliser cette propriété pour caractériser des traces d'humidité.

P. CARRÉ.

Sur la vitesse des ions; C. G. CARROLL (*Am. Chem. Journ.*, t. 36, p. 594-599; 12.1906). — Les mesures effectuées sur un grand nombre de solutions salines, dans l'eau et dans l'alcool méthylique, confirment que la vitesse d'un ion est directement proportionnelle à sa valence, à la racine carrée de son volume, à la constante diélectrique du dissolvant et approximativement proportionnelle à la viscosité du dissolvant. La constante de proportionnalité est en moyenne de 220×10^{-5} pour les cations et de 297×10^{-5} pour les anions. On peut déduire de cette loi que les ions possèdent la forme de sphères entourées d'une enveloppe du solvant dont l'épaisseur est en rapport avec le rayon de l'atome.

P. CARRÉ.

Vitesse de migration des ions du nitrate d'argent dans différents solvants; C. JONES et C. A. ROUILLER (*Am. chem. Journ.*, t. 36, p. 427-487; 11.1906). — Les auteurs ont mesuré la conductibilité du nitrate d'argent dans l'acétone et dans les mélanges binaires de ce solvant avec l'eau, les alcools méthylique et éthylique. Les résultats obtenus sont analogues à ceux qui ont été indiqués par Jones et Bingham pour le nitrate de calcium. Les mesures ont été faites à 0° et à 25°; les mélanges employés renferment : 0, 25, 50, 75 et 100 0/0 de l'un des solvants.

La conductibilité des solutions de NO_3Ag dans les mélanges d'eau et d'acétone diminue à mesure que la proportion d'acétone augmente, en passant par un minimum (pour 50 0/0 d'acétone environ), puis par un maximum (pour 75 0/0 d'acétone environ); l'existence de ce minimum et de ce maximum est plus prononcée à 0° qu'à 25°; dans l'acétone pure, la conductibilité est très faible. — Dans le cas des mélanges d'alcool méthylique et éthylique, la conductibilité diminue d'une façon continue à mesure que la proportion d'alcool éthylique augmente. — Dans les mélanges d'alcool méthylique et d'acétone, la conductibilité passe par un maximum (pour 50 0/0 d'acétone environ); il en est de même pour les mélanges d'alcool éthylique et d'acétone, pour lesquels le maxi-

num paraît correspondre à 50 0/0 d'acétone à 25° et à une teneur un peu plus élevée en acétone (50-75 0/0) à 0°.

La vitesse de migration des ions de NO_3Ag a été mesurée au moyen de l'appareil décrit par Jones et Bassett (*Bull.* (3), t. 36, p. 1076; 1906). Dans un mélange d'alcool méthylique et d'eau, la vitesse de migration des anions passe par deux minima (pour 25 et 75 0/0 d'alcool) et par un maximum (pour 50 0/0 d'alcool). Dans un mélange d'alcool éthylique et d'eau, cette vitesse passe par un minimum (pour 50 0/0 d'alcool); dans l'alcool pur, elle est notablement plus grande que dans l'eau. Dans les mélanges d'eau et d'acétone, d'eau et d'alcool méthylique, cette vitesse passe par un minimum (pour 25 0/0 d'acétone ou d'alcool); dans l'acétone pure, elle est notablement plus grande que dans l'eau.

Le tableau suivant donne les vitesses relatives de migration (v) des anions de NO_3Ag dans les solvants purs, ainsi que la fluidité de ces solvants à 0° et à 25°.

	0°		25°	
	Fluidité.	v.	Fluidité.	v.
Eau.....	56,24	0,555	112,3	0,540
Alcool méthylique.....	122,2	0,561	176,7	0,572
Alcool éthylique.....	53,88	0,621	90,35	0,616
Acétone.....	244,10	>0,620	308,9	>0,620

Les auteurs pensent que les différences trouvées pour les vitesses de migration des ions peuvent s'expliquer par la formation de combinaisons de ces ions avec le solvant. P. CARRÉ.

Sur la détermination des températures de dissociation; D. W. HORN (*Am. chem. Journ.*, t. 37, p. 619-628; 5.1907). — Au moyen d'un dispositif simple, l'auteur a déterminé les températures des transformations suivantes :

	Pression.	Température.
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{NH}_3$..	76 cm.	15° 30-15° 32
$\text{B}^4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}^4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$.	2	47-48°
$2\text{CO}_3\text{NaH} \rightleftharpoons \text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	2	90° 4 -90° 48
$\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{AgCl} + 3\text{NH}_3$	76	19° 4

P. CARRÉ.

Sur la catalyse; S. F. ACREE et J. M. JOHNSON (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 258-355; 9.1907). — Etude cinétique de différentes réactions catalytiques : transformations dans la série des urazols, transformation des acétylanilines N-halogénées en p.-halogéno-

acétanilides, inversion du sucre de canne, saponification des éthers et des amides. L'auteur montre que la vitesse des réactions catalytiques n'est pas toujours proportionnelle à la concentration du catalyseur. Il montre aussi que, dans le cas de l'action de l'hydroxylamine ou de la phénylhydrazine sur les composés cétoniques, l'équilibre dépend de la quantité d'acide ou de base en présence. On trouvera dans le mémoire original une longue discussion des lois de la catalyse.

P. CARRÉ.

Membranes de collodion ; S. L. BIGELOW et A. GEMBERLING (*Am. Chem. Soc.*, t. 39, p. 1576-1589 ; 11.1907). — Au point de vue de la dialyse, les expériences faites sur de l'or colloïdal, les sesquioxides de fer et d'alumine, montrent que les membranes se classent dans l'ordre suivant : baudruche, collodion, parchemin. Les membranes de collodion de 0,2 à 0^{mm},4 d'épaisseur se font facilement en étendant la solution sur une lame de verre ou sur une surface de mercure ; leur perméabilité diminue avec le temps, mais elles restent utilisables de 1 à 3 mois.

A température constante, la quantité d'eau traversant une membrane de collodion est une fonction linéaire de la pression. A la pression constante de 150 mm. de mercure, la quantité d'eau traversant une membrane n'est pas fraction de la température.

O. BOUDOUARD.

Sur la pression osmotique et la cryoscopie des solutions de glucose ; H. N. MORSE, J. C. W. FRAZER et B. F. LOVELACE (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 324-360 ; 3.1907). — La pression osmotique des solutions du glucose (et du sucre de canne), à une température voisine de 20°, est égale à la pression d'une quantité équimoléculaire d'un gaz qui occuperait à la même température le volume du solvant pur. Les mesures ont été faites sur des solutions 0,1 N, 0,2 N... 1 N. On trouvera dans le mémoire original de nombreux tableaux de mesure. La valeur moyenne déduite de ces mesures pour le poids moléculaire du glucose est 180,08 (théorie, 178,74). Au voisinage de 0°, la pression osmotique est plus grande que la pression gazeuse calculée.

Il ressort aussi de ces mesures et des déterminations cryoscopiques que, dans ses solutions, le glucose, de même que le sucre de canne, existe à l'état anhydre.

P. CARRÉ.

Sur la pression osmotique des solutions de glucose au voisinage de 0° ; H.-N. MORSE, J.-C.-W. FRAZER et F.-M. ROGERS (*Am. Chem. Journ.*, 37, p. 558-595 ; 5.1907). — Au voisinage de

0°, les solutions de glucose se comportent comme les solutions du sucre de canne, c'est-à-dire que leur pression osmotique est plus élevée que la pression gazeuse calculée aux mêmes températures. Nous sommes obligé de renvoyer au mémoire original pour les nombreux tableaux qui résument ces mesures. P. CARRÉ.

La pression osmotique des solutions de sucre de canne au voisinage de 0°; H. N. MORSE, J. C. W. FRAZER et W. W. HOLLAND (*Am. chem. Journ.*, t. 37, p. 425-467; 4.1907). — Au voisinage de 0°, la pression osmotique des solutions de sucre de canne est plus grande que la pression d'une quantité équimoléculaire d'un gaz qui occuperait à la même température le volume du solvant. Au voisinage de 20° la pression osmotique est sensiblement la même que la pression gazeuse. Il en résulte que le coefficient de température de la pression osmotique, s'il existe, est plus faible que le coefficient de dilatation des gaz. On peut aussi se demander si, entre 0 et 20°, la pression osmotique présente un minimum comme le volume du dissolvant. Les auteurs se proposent de faire de nouvelles mesures entre 0 et 20°. On trouvera dans le mémoire original de nombreux tableaux qui consignent les mesures effectuées. P. CARRÉ.

Sur la pression osmotique des solutions de sucre de canne au voisinage de 5°; H. N. MORSE, J. C. W. FRAZER et P. B. DUNBAR (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 175-226; 8.1907). — Les nombres trouvés sont voisins de ceux obtenus à 20 et à 0° (*Am. chem. Journ.*, t. 37, p. 324, 425). Des mesures effectuées à 10 et 15° donnent également des résultats très voisins des précédents. On trouvera dans le mémoire original les tableaux numériques de ces mesures. Les auteurs terminent par une longue discussion, en réponse aux critiques de Bancroft (*Journ. Phys. Chem.*, t. 10, p. 320). P. CARRÉ.

Nouvel appareil pour la détermination des poids moléculaires; P. BLACKMAN (*Chemistry*, t. 11, n° 9, p. 681-689; 12.1909). — L'appareil dont on trouvera la description et le croquis au mémoire original est basé sur le principe suivant.

Les solutions isotoniques de deux substances dans le même dissolvant ont des tensions de vapeur égales à la même température.

L'état d'équilibre est représenté par l'équation :

$$m_1 : m_2 = (w_1 : w_2)(v_2 : v_1).$$

W_1 et W_2 sont les poids respectifs des substances de poids moléculaires m_1 et m_2 , dissous dans des volumes v_1 et v_2 de dissolvant.

Si ces deux solutions, maintenues à la même température, ont leurs vapeurs en communication par un dispositif convenable, un manomètre restera stationnaire.

Appareil de construction très simple et de manipulation très facile; grand choix de dissolvants (les résultats sont d'autant meilleurs que le dissolvant est plus volatil); méthode applicable aux études des phénomènes d'association et de dissociation.

On trouvera au mémoire de nombreux résultats obtenus avec l'éther comme dissolvant et l'acide sulfurique comme index manométrique.

O. BOUDOUARD.

Détermination des poids moléculaires par la méthode des coefficients de partage; J. LIVINGSTON, R. MORGAN et H. K. BENSON (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 356-360; 12.10.1907). — Soit A la formule d'un corps à l'état dissous dans un liquide L_1 , A^n ($n \geq 1$) sa formule, lorsqu'il est en dissolution dans un autre liquide L_2 non miscible avec L_1 . On peut écrire :

$$n(A) = (A)^n$$

et en posant $C_{(A)^n}$ et $C_{(A)} =$ concentrations en mol. des substances A et A^n dans leur dissolution par unité de volume,

$$\frac{C_{(A)^n}}{C^n} = K^n$$

En faisant intervenir non plus la concentration mol. par unité de volume, mais la concentration exprimée en grammes, on a :

$$C_1 = \frac{W_1}{M_1} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{W_2}{M_2}; \quad \text{avec} \quad M_1 = nM_2 \quad \frac{M_1}{M_2^n} = \frac{W_1}{W_2^n}$$

Or $\frac{M_1}{M_2^n} = C^n$. On en déduit $\frac{W_1}{W_2^n} = C^n$ et réciproquement.

La détermination du rapport $\frac{W_1}{W_2^n}$ a permis aux auteurs de montrer que :

1° L'acide acétique et l'alcool éthylique ont, en solution dans l'éther, même poids moléculaire que dans l'eau ;

2° L'alcool et l'ac. acétique, en sol. dans le chlorure $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le nitrate $\text{NO}_3\text{Li} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fondus, ont même poids moléculaire que dans l'eau ; ce résultat ne concorde pas avec les données obtenues

par les mêmes auteurs en solutions concentrées au moyen des procédés cryoscopiques (voyez le mémoire précédent);

3° Le poids mol. de l'alcool dans le benzène, déterminé par la méthode des coefficients de partage, ne croît pas avec la concentration aussi rapidement que l'indiquent les mesures cryoscopiques.

V. THOMAS.

Les sels hydratés fondus employés comme solvants dans les déterminations cryoscopiques ; J. LIVINGSTON, R. MORGAN et H. K. BENSON (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 261-270 ; 11.9.1907).

— Les sels hydratés peuvent être utilisés à l'état fondu pour les mesures cryoscopiques. Les déterminations conduisent à des poids moléculaires identiques à ceux observés en utilisant l'eau comme solvant. Toutefois, lorsque le corps dissous a un ion commun avec le solvant, la dissociation est plus faible et peut même être totalement empêchée.

Les constantes cryoscopiques pour $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CrO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sont respectivement de 45.0, 26.0 et 38.5. Les points de solidification des solvants sont de 29°, 48, 29°, 88, 19°, 92.

La chaleur latente de fusion de $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, calculée d'après la constante cryoscopique $\left(K = \frac{0.02 T^2}{w}\right)$, est de 70°, 6 pour 1 gr. à 29°, 88.

L'acide acétique et l'alcool conduisent en solution dans $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou dans $\text{NO}_3\text{Li} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à des poids moléculaires croissant avec la concentration. Il est probable qu'il faut rapprocher ce phénomène de l'absorption de chaleur observée par dilution des solutions.

V. THOMAS.

Déterminations ébullioscopiques dans le phosgène, le chlorure d'éthyle et l'anhydride sulfureux ; Ernst BECKMANN (d'après les essais de Fritz Junker) (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 55, p. 371-385 ; 12.10.1907).

Constantes d'ébullioscopie : Phosgène.....	29
— — — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	19,5
Chaleur de vaporisation : Phosgène.....	54
— — — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	82,8

En solution dans le phosgène, l'auteur a pu vérifier les formules SbCl_3 , SbCl_5 , AsCl_3 et ICl_3 . L'iode se dissout dans le phosgène et le chlorure d'éthyle avec la formule I_2 . Le phosgène et le gaz sul-

fureux ont un pouvoir ionisant assez faible, comme le montrent les chiffres ci-dessous :

	Poids moléc. dans	
	Phosgène.	SO ² .
Ac. acétique (M=60).....	124	87,7
Ac. benzoïque (M=122).....	244	244

Les anhydrides en solution correspondent bien à la molécule R-CO-O-CO-R. Le chlorure de soufre, dans les trois dissolvants expérimentés a pour formule S²Cl². Par contre, le dichlorure a donné des chiffres correspondants à

Phosgène.....	1,43 SCl ²
C ² H ⁵ Cl.....	1,26
SO ²	2,19

V. THOMAS.

Températures de combustion des mélanges gazeux (II) ; K. G. FALK (*Am. Chem. Soc.*, t. 39, p. 1536-1557 ; 11.1907). — Les mélanges gazeux étant renfermés dans des récipients convenables, on les comprime instantanément ; la compression élève la température du gaz, et si elle est suffisamment rapide, elle est adiabatique. L'élévation de température du mélange peut être calculée à partir des volumes initial et final, de la température initiale et du rapport entre les chaleurs spécifiques des gaz à pression constante et à volume constant. Dans la compression des mélanges, dès que la température de combustion est atteinte, il y a explosion, et la détermination du volume final est relativement facile.

L'appareil est constitué par un tube en acier très épais ; suivant le modèle employé, la quantité de gaz était 69^{cc},8, 101^{cc},7, 283^{cc},9 et 377^{cc},5. La compression adiabatique était produite à l'aide d'une masse métallique (22.7 et 21.8 kgs). La hauteur initiale était lue à 0^{mm},1 près et la hauteur finale à 0^{mm},01 près.

L'auteur a étudié les mélanges hydrogène + oxygène et oxyde de carbone + oxygène, avec ou sans azote ; voici les températures observées :

4H ² + O ²	878°	2CO + O ²	874°
2H ² + O ²	813	CO + O ²	904
H ² + O ²	787	H ² + O ² + CO.....	812
H ² + 2O ²	803	H ² + O ² + 2CO.....	851
H ² + 4O ²	844	H ² + O ² + 4CO.....	898
6CO + O ²	994	2H ² + O ² + 2CO.....	877
4CO + O ²	901	2H ² + O ² + 4CO.....	938

$H^2 + 2O^2 + 2CO \dots$	869°	$H^2 + 2O^2 + N^2 \dots$	837
$H^2 + 2O^2 + 4CO \dots$	888	$H^2 + 2O^2 + 4N^2 \dots$	914
$2H^2 + 3O^2 + 2CO \dots$	825	$2CO + O^2 + N^2 \dots$	917
$H^2 + O^2 + N^2 \dots$	820	$2CO + O^2 + 2N^2 \dots$	958
$H^2 + O^2 + 2N^2 \dots$	851	$CO + O^2 + N^2 \dots$	979
$H^2 + O^2 + 4N^2 \dots$	910	$CO + O^2 + 2N^2 \dots$	1085
$2H^2 + O^2 + N^2 \dots$	846	$4CO + O^2 + N^2 \dots$	925
$2H^2 + O^2 + 4N^2 \dots$	922	$4CO + O^2 + 2N^2 \dots$	940

Les réactions entre l'hydrogène et l'oxygène en présence d'un excès d'hydrogène, entre l'oxyde de carbone et l'oxygène en présence d'un excès d'oxyde de carbone ne suivent pas les lois simples de la cinétique chimique.

O. BOUDOUARD.

La chaleur spécifique d'un élément à l'état solide à volume constant et la loi de Dulong et Petit ; Gilbert Newton LEWIS (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 200-204 ; 27.8.1907). — A la suite de considérations théoriques, l'aut. est amené à énoncer de la façon suivante la loi de Dulong et Petit : dans les limites des erreurs expérimentales, la chaleur spécifique atomique des éléments solides, à volume constant, est la même pour tous les corps à la température de 20°. Le produit $pc = 5.9$. Toutefois la loi ne s'applique pas aux éléments à poids atomiques inférieurs au poids atomique du K. C'est ainsi que le sodium donne pour pc la valeur 6.4,

Il n'est pas, du reste, invraisemblable que la loi puisse s'appliquer à toutes les températures.

V. THOMAS.

Constantes et variables du calorimètre Parr ; S.-W. PARR (*Am. Chem. Soc.*, t. 39, p. 1606-1622 ; 11.1907). — Le corps comburant est le peroxyde de sodium.

La chaleur de combustion du carbone est les 730/0 de la chaleur de réaction du carbone avec le peroxyde de sodium ; le coefficient de l'hydrogène pour eau liquide est le même. Le peroxyde de sodium doit être employé absolument sec.

Les coefficients de correction peuvent être facilement ramenés à l'unité :

Soufre.....	0°006	pour 1 0/0	dans 0,5 gr. de matière
Cendres.....	0,001	—	—
Eau combinée.....	0,0033	—	—
ClO^3K	0,040	pour 0,5 gr.	employés
Fil à fondre.....	0,008	pour 0,01 gr.	brûlés

O. BOUDOUARD.

Le spectre d'absorption de quelques sels en solution aqueuse ; H. C. JONES et H. S. UHLER (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 126-195, 207-244 ; 2.1907). — Jones a déjà montré que le spectre d'absorption des solutions aqueuses des sels de Cu et de Co est modifié par la présence dans la solution de sels très avides d'eau, comme CaCl_2 . Les auteurs étudient le même phénomène sur les solutions de CuCl_2 , CuBr_2 et CoCl_2 , en présence de CaCl_2 , CaBr_2 et AlCl_3 . On trouvera dans le mémoire original les photographies des spectres observés. Ils ont aussi mesuré la conductibilité des solutions étudiées, à diverses concentrations, ainsi que l'abaissement du point de congélation de ces dissolutions.

Cette étude confirme la manière de voir de Jones, d'après laquelle les colorations que présentent les solutions des sels de cobalt sont en relation avec leur hydratation. L'addition de substances déshydratantes aux solutions des sels de Cu et de Co a pour effet d'élargir les bandes d'absorption, et cela d'autant plus que le sel ajouté possède un pouvoir déshydratant plus élevé. Le chlorure d'Al est plus actif que le chlorure de Ca. P. CARRÉ.

Le spectre d'absorption de quelques sels en solution non aqueuse ; H. C. JONES et H. S. UHLER (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 244-273 ; 2.1907). — Les auteurs ont examiné le spectre d'absorption de CuCl_2 , CuBr_2 et CoCl_2 en solution dans les alcools méthylique et éthylique et dans l'acétone.

Les bandes d'absorption sont très larges et deviennent plus étroites par l'addition d'eau à la solution, ce qui confirme les recherches précédentes.

La largeur des bandes d'absorption ne dépend pas de la concentration de la solution, mais dépend seulement de l'hydratation du sel dissous. Le phénomène d'absorption que présentent les solutions est un phénomène de résonance. On trouvera dans le mémoire original les photographies des spectres observés.

P. CARRÉ.

Remarque sur l'emploi du spectre d'étincelle ; C. AUER von WELSBACH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 354, p. 458-466 ; 30.1.1907).

Multirotation du glucose ; C.-S. HUDSON (*Am. Chem. Soc.*, t. 39, p. 1571-1576 ; 11.1907). — Les mesures ont été faites à 24°7 en solution dans l'ac. chlorhydrique (de 0^{mol},001 à 0^{mol},1 par litre). Il y a une relation linéaire entre la concentration des ions-hydrogène

et la vitesse de multirotation. Cette vitesse peut être représentée par la formule :

$$0,0096 + 0,258(H) + 9750(OH)$$

Les ions hydroxyles sont des agents catalyseurs près de 40.000 fois plus puissants que les ions hydrogène. O. BOUDOUARD.

CHIMIE MINÉRALE

Existence de l'hélium dans les gaz naturels ; composition de ces gaz ; H. P. CADY et D.-F. Mc FARLAND (*Am. Chem. Soc.*, t. 39, p. 1524-1536 ; 11.1907). — Dans tous les cas, sauf un, on a trouvé de l'hélium ; la teneur de ce gaz tend à augmenter parallèlement à l'azote, quoiqu'on ait observé aucune relation directe. Dans l'État du Kansas, les lignes d'isohélium et d'isoparaflines peuvent être tracées, et elles suivent approximativement les lignes d'affleurement des diverses couches géologiques. Les analyses ont montré d'assez grandes variations dans la composition des gaz : hydrocarbures, de 15 à 98 0/0 ; hélium, jusqu'à 1,84 0/0.

O. BOUDOUARD.

Sur la combustion du soufre dans l'air et dans l'oxygène : J. H. KASTLE et J. S. Mac HARGUE (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 465-475 ; 10.1907). — La combustion du soufre dans l'air fournit un SO^2 plus riche en SO^3 que la combustion dans l'oxygène. La combustion dans l'oxygène donne un SO^2 qui renferme environ 2 0/0 de SO^3 ; la présence de CO^2 et de l'humidité est pratiquement sans influence sur la proportion de SO^3 formé. En présence de l'azote, il se forme plus de SO^3 , par suite de la production de composés oxygénés de l'azote qui oxydent une partie du SO^2 ; ainsi s'explique la teneur plus élevée de SO^3 en SO^2 lors de la combustion du S dans l'air.

P. CARRÉ.

Sur le poids atomique du tellure ; W. MARCKWALD (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4730-4739 ; 7.12.1907). — L'auteur, après avoir préparé de l'ac. tellurique $TeO^4H^2, 2H^2O$, recristallisé un grand nom-

bre de fois et séché à froid dans le vide, l'a calciné dans une fiole de platine placée dans un fourneau électrique, en portant la T de 100 à 160° en 2 à 3 h. (perte des $2\text{H}^2\text{O}$), puis peu à peu de 160 à 650° en 3 à 4 h. et chauffant encore 1 h. à cette T; il restait alors de l'anhydride tellureux, bien exempt de TeO^3 . La mesure du rapport $\text{TeO}^4\text{H}^2, 2\text{H}^2\text{O} : \text{TeO}^3$ conduit pour le p. at. du tellure ($\text{H}=1.008$) à la valeur moyenne $126,85 \pm 0,02$, un peu inférieure à celle du p. at. de l'iode, 126,97.

L. BOURGEOIS.

Synthèse quantitative du nitrate d'argent; poids atomiques de l'azote et de l'argent; Théodore William RICHARDS et George Shannon FORBES (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 35, p. 34 à 57; 7.8.1907). — Le principe consiste à transformer un poids connu d'argent en nitrate et à noter l'augmentation de poids. Le nitrate d'argent, pesé à la balance après fusion dans le vide, ne renfermait pas d'air dissous, mais un peu d'eau et de nitrate d'ammoniaque (H^2O 0.0016, NO^3Am 0.0007 env. pour 100 gr. d'argent). 100 gr. d'argent ont donné, toutes corrections faites, 157.479 de nitrate. En posant $0 = 16,000$, on a pour l'azote 14.037 ou 14.008 suivant qu'on admet pour Ag les valeurs 107.930 ou 107.880.

V. THOMAS.

Poids moléculaire du sulfate d'argent et poids atomique du soufre; Théodore William RICHARDS et Grinnell JONES (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 72 à 96; 7.8.1907). — La matière première utilisée dans ces recherches, est le chlorure d'argent pur. Celui-ci est réduit à l'état de Ag par $\text{NaOH} + \text{sucres}$. L'argent est ensuite transformé en nitrate, puis en sulfate. Le sulfate est transformé en bisulfate qui cristallise en gros cristaux; ceux-ci sont décomposés ultérieurement par l'eau. A l'état fondu, le sulfate a pour D 5.45.

Le sulfate d'argent de Stas n'est pas complètement réduit par l'hydrogène. En milieu sulfurique, le sulfate d'argent reste occlus dans le chlorure d'argent précipité. En chauffant dans HCl le sulfate d'argent, on obtient la transformation totale du sulfate en chlorure.

190 p. de SO^4Ag^2 donnent 91.933 de chlorure. On en déduit pour le poids atomique de S ($0 = 16$) les valeurs suivantes :

Ag.....	107,93	Ag.....	107,89	Ag.....	107,88
S.....	32,113	S.....	32,078	S.....	32,069

V. THOMAS.

Sur l'emploi du vide pour dessécher les sels hydratés; F. KRAFFT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4770-4772; 7.12.1907). — L'auteur a étudié la perte d'eau de divers sels hydratés cristallisés dans le vide cathodique, soit à froid, soit à des T allant jusqu'à 300°; à froid, la substance desséchante peut être SO^*H^2 ; à chaud, BaO s'est montré le plus efficace. Vers 25°, en 15 h., dans le vide, le sulfate de zinc a perdu $6\text{H}^2\text{O}$ (de même qu'à 100° sous la pression ordinaire); la 7^e mol. d'eau part rapidement dans le vide à 210°, lentement au-dessous. Le sulfate de magnésium a perdu de même $6\text{H}^2\text{O}$ à 25° dans le vide; une partie de la 7^e mol. s'évapore très lentement à cette T en plusieurs semaines et la totalité en quelques heures à 230°. Le sulfate ferreux dans le vide à froid a perdu en 45 h. presque entièrement $6\text{H}^2\text{O}$; le reste se dégage en quelques heures à 280°. Le sulfate de cuivre perd à froid dans le vide $4\text{H}^2\text{O}$, le restant à 250° très rapidement. Le gypse ne perd rien à froid dans le vide; à 100°, il s'élimine $1.5\text{H}^2\text{O}$ en 2 h. et le restant à 150° en 2 h. L'alun ordinaire, à froid dans le vide, a perdu 33.9 0/0 de son poids; le reste de l'eau exige pour se dégager 250° environ (comme sous la pression ordinaire). D'autres sels se déshydratent complètement dans le vide sur BaO à froid en 12-24 h. : sulfate de sodium, hyposulfite de sodium, sulfate ammoniaco-manganeux, phosphate disodique, chlorure de strontium, chlorure cuivrique, acétate de sodium, acétate de plomb, lactate de zinc.

L. BOURGEOIS.

Préparation de quelques silicates; H. GERSTEIN (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 55, p. 159-174; 27.8.1907). — Les expériences ont été faites dans des creusets de charbon chauffés au four électrique et à des températures atteignant 2100°. Les températures ont été mesurées au pyromètre optique.

Le quartz fond à 1600° en un liquide visqueux. A 1750°, le liquide obtenu est mobile. Au-dessus de cette température, il se volatilise en partie. Par condensation, on obtient un sublimé cristallin, $D=2,4$, identique à la tridymite. Par refroidissement même très lent, la masse fondue ne cristallise pas.

Les courbes d'échauffement et de refroidissement indiquent un point de transformation pour le sable de quartz à 552°. Avec la calcédoine, le point de transformation correspond à une température de 173°.

Les métasilicates des terres alcalines, de zinc, de manganèse et de fer s'obtiennent facilement en chauffant en quantité voulue la

silice avec les oxydes ou les carbonates à 1600°. Par refroidissement lent, les silicates cristallisent.

	P. F.	D. à l'état crist.	D. à l'état vitreux.
SiO ³ Gl.....	>2000°	2,35	
SiO ³ Mg.....	1565	3,06	
SiO ³ Ca	1512	2,92	2,90
SiO ³ Fe.....	1500-1550	3,41	
SiO ³ Mn.....	1470-1500	3,58	3,36
SiO ³ Zn.....	1479	3,42	3,86
SiO ³ Sr.....	1287	3,91	
		(rapidement refroidi 3,89)	
SiO ³ Ba.....	1368,5	3,77	3,74

Quelques orthosilicates peuvent se préparer également par fusion de 2 mol. d'oxyde avec 1 mol. de SiO² dans un appareil de charbon ou de porcelaine.

	P. F.	I.	II.
2GlO-SiO ²	>2000°	2,46	
2MgO-SiO ²	>1900	3,2	3,19-3,24
2ZnO-SiO ²	1484	3,7	3,4-3,7
2SrO-SiO ²	1593	3,84	

Les orthosilicates de Ca, Ba et Sr ne peuvent être préparés au creuset de C, car le creuset est attaqué et il y a formation de carbures métalliques. Des essais de préparation de carbures en présence de silice indiquent la formation simultanée de carbure et de silicate; mais une partie importante de l'oxyde ne rentre pas en réaction. A haute température (2010°), les métagéopérites alcalino-terreux sont décomposés par le C avec formation de carbure. Par contre, un mélange équimoléculaire de carbure de Ca et de SiO² chauffé à 1950-2000° donne une masse fondue ne renfermant plus de carbure, mais un mélange contenant du C et du silicium.

Par fusion des constituants en proportions voulues à 1600°, on peut obtenir des silicates doubles d'alumine, en particulier, la néphéline sodique Na²O.Al²O³.2SiO², D crist. 2,50, la néphéline potassique, D crist. = 2,60, le spodumène Li²O.Al²O³.4SiO², D crist. = 2,42 (la densité du produit naturel est de 3,4 à 3,7). L'anorthite CaO.Al²O³.2SiO² et les leucites sodique et potassique M²O.Al²O³.4SiO² ont été préparées à l'état vitreux avec des D de 2,81, 2,43 et 2,44.

L'étude des mélanges fondus de Al²O³ et de SiO² n'a pas permis aux auteurs de déterminer l'existence de composés définis; avec

le cérium, par contre, ils ont pu mettre en évidence la formation des deux composés définis $Ce^2O^3.SiO^2$ et $Ce^2O^3.2SiO^2$.

Les silicates des terres rares Y, La, Pr, Gd, Er, Sm, Nd, Di du type $M^2O^3.SiO^2$ se préparent à partir des oxalates. Ceux-ci sont décomposés par calcination et les oxydes formés, chauffés avec une quantité équivalente de quartz (sable) à 1700° . Les silicates obtenus par solidification sont nettement cristallisés, stables vis-à-vis de l'eau, très lentement attaquables par les lessives de soude, beaucoup plus rapidement par les acides dilués. Le sel de Nd est violet, celui de Pr vert, celui de Er rose. Abandonnés à eux-mêmes, même à l'abri de l'air, les sels de La, Pr, Di et Nd se réduisent plus ou moins rapidement en poussière.

Chauffés au creuset de charbon, les mélanges de silice avec ThO^2 , ZrO^2 , MoO^3 , TuO^3 et TiO^2 ne donnent pas de silicates. Avec ThO^2 et ZrO^2 , on n'obtient pas, même à 2000° , de fusion bien liquide. Les oxydes MoO^3 et TuO^3 donnent naissance soit au métal, soit à un carbure. A 1750° , avec TiO^2 , on obtient une masse fondue, bien liquide, dans laquelle se forment par refroidissement de grosses aiguilles opaques [un azotocarbure (?)] et des cristaux bleus, représentant peut-être un silicate de sesquioxyde de Ti.

V. THOMAS.

Formation et altération des verres hydratés ; Franz MYLIUS et Erich GROSCHUFF (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 55, p. 101-118 ; 27.8.1907). — Les verres de bonne résistance ne sont que lentement attaquables par un contact prolongé avec SO^4H^2 dilué. Avec les verres de moindre résistance (verre ordinaire), l'attaque se produit d'une façon notable à la température ordinaire ; de la potasse passe en solution et le verre absorbe jusqu'à 12 0/0 d'eau, sans perdre ses propriétés caractéristiques. L'absorption d'eau est en rapport direct avec la perte du verre en potasse. Les verres résistants présentent le même phénomène, quoique à un degré moindre.

On peut prolonger l'action pendant une année : la couche attaquée renferme toujours de l'eau, des alcalis et de la silice, et n'est jamais formée de silice pure. En chauffant ce verre altéré, progressivement et d'une façon modérée, on constate qu'il subit une sorte d'exfoliation. Par une élévation brusque de température continuée jusque vers 400° , le verre perd ses propriétés colloïdales et l'on observe ou bien à l'intérieur de la masse, la production d'un corps particulier, ou bien la transformation du verre en une masse d'aspect mousseux. Ce dernier phénomène est dû à la pro-

duction subite, dans la masse de verre, de petites bulles de vapeur d'eau ; il se manifeste seulement dans les verres facilement fusibles, jamais dans les verres peu fusibles riches en silice. Par contre, les verres riches en silice présentent bien plus facilement le premier mode d'altération et il est vraisemblable que le corps formé à l'intérieur de la masse n'est autre que de la silice.

A la température ordinaire, le verre ne perd pas ses propriétés caractéristiques, même lorsqu'il a été abandonné 15 ans au contact de SO_4H^2 dilué. La formation de silice (?) ne s'observe même pas à 400° , par une élévation très lente de température. V. THOMAS.

Sur la réaction de l'éosine présentée par les cassures fraîches du verre ; F. MYLIUS (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 55, p. 233-260 ; 11.9 ; 1907). — L'aut. a repris l'étude de la réaction de l'éosine sur les verres qu'il a signalés depuis déjà très longtemps (*Zeit. f. Instrumentenk.*, t. 8 (1888), p. 269 et t. 9 (1889), p. 50 ; *Deut. chem. Gell.*, t. 22 (1) (1889), p. 311), dans le but de trouver une méthode quantitative pour la détermination rapide de la qualité du verre.

La réaction doit être faite sur des surfaces de verre fraîchement mises à nu. On emploie pour l'essai une solution éthérée d'iodoéosine saturée d'eau, il se dépose un sel alcalin de l'éosine qu'on recueille et qu'on dose, après redissolution dans l'eau, par les méthodes colorimétriques. L'erreur commise dans l'essai est de moins de 5 0/0 du chiffre théorique.

On constate au début de l'expérience (après 1 minute environ) une très légère et très rapide hydrolyse. Cette hydrolyse correspond à l'action hygroscopique du verre. On peut prendre comme unité pour caractériser l'hygroscopicité plus ou moins grande des verres, la quantité d'éosine déposée par minute et par unité de surface.

Puis, beaucoup plus lentement, se poursuit l'hydrolyse proprement dite du verre qui provoque à sa surface la formation de couches de plus en plus pauvres en alcali et rend le verre de plus en plus passif.

Pour les verres résistants, la passivité se produit déjà après une minute de contact. Pour les verres de qualité inférieure, la transformation exige souvent plus d'une heure.

Comme mesure de la résistance des verres à l'humidité et à l'acide carbonique atmosphérique, on peut prendre le rapport qui existe entre les chiffres d'éosine trouvés après une minute et après un jour.

Pour les verres légers employés en optique, le chiffre d'éosine peut servir à mesurer la résistance des articles manufacturés (verre poli par ex.); pour les verres lourds à base de plomb ou de baryum, les expériences manquent encore pour résoudre indubitablement le problème.

V. THOMAS.

Solubilité du carbonate de calcium dans les solutions aqueuses de chlorure de potassium et de sulfate de potassium à 25°; F. K. CAMERON et W. O. ROBINSON (*Chemistry*, t. 41, n° 8, p. 577-580; 11.1907). — Expériences faites en l'absence d'anhydride carbonique, ou bien le gaz carbonique formant seul la phase gazeuse sous une pression égale à la pression atmosphérique. Le carbonate de calcium est beaucoup plus soluble dans les solutions aqueuses de sulfate de potassium que dans celles de chlorure (environ 3 fois, la solubilité dans le chlorure étant 0,007 0/0); la solubilité dans le chlorure passe par un maximum; dans les solutions de sulfate de potassium contenant plus de 1,37 0/0 d'anhydride sulfurique, ou 2,98 de sulfate, il y a formation de syngénite.

O. BOUDOUARD.

Action de l'oxychlorure de carbone sur les sels halogénés d'aluminium; A. V. BARTAL (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 152-158; 27.8.1907). — En faisant arriver sur un excès de bromure d'aluminium fondu du gaz phosgène et recueillant dans un mélange réfrigérant les produits de la réaction, on obtient un liquide rouge brunâtre fumant à l'air; ce liquide consiste surtout en brome, oxychlorure de carbone et AlBr_3 entraîné. Dans le vase à réaction, se trouve par contre, une masse cristalline d'un rouge brunâtre. Purifiée par sublimation, cette masse fournit des lamelles rouge brique de formule AlCl_3Br . Ce chlorobromure est déliquescent et fume à l'air. Il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur en donnant une liqueur limpide. Dans le vide, il se sublime, presque sans décomposition, entre 110-120°. En tubes scellés, il fond à 142-143°. Sa dissolution dans l'eau fournit par évaporation une poudre cristalline jaunâtre de formule $\text{AlCl}_3\text{Br} + 6\text{H}_2\text{O}$. Cet hydrate ne fume pas à l'air, mais attire lentement l'humidité. Le rendement en chlorobromure anhydre atteint environ 80 0/0 du rendement qu'exigerait la formule



En effectuant la réaction précédente en présence d'un excès de COCl_2 , l'auteur a pu obtenir l'oxy-chlorobromure de carbone

COClBr. Pour le préparer, on ajoute à 25 gr. de COCl^2 environ 25 gr. AlBr^3 pulv., puis on fond dans un tube de verre à 140-145°. Après 7-8 heures, on obtient un produit liquide brun rougeâtre solidifiable en une masse fusible à 2-3°. De ce produit brut, on réussit par fractionnement à séparer l'oxy-chlorobromure sous forme d'un liquide incolore ou très légèrement jaunâtre, Eb. 24°, 5-25°, 5, de $D = 1.82$ à 15°. Il ne fume pas à l'air, mais se trouble à l'humidité. Même à 100°, le composé est stable ; le mercure ne l'attaque pas à l'ébullition ; la diméthylaniline réagit violemment avec formation de violet cristallisé. Le rendement en oxy-chloro bromure est d'environ 50 0/0 du rendement théorique.

V. THOMAS.

Action du mélange de bromure et de bromate sur le sulfate alumino-potassique ; F. A. GOOCH et R. W. OSBORNE (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 188-194 ; 27.8.1907). — On sait, d'après des recherches antérieures, que les solutions de sulfate d'Al, traitées à l'ébullition par le mélange iodure + iodate, fournit d'abord du sulfate basique, puis de l'alumine avec mise en liberté de la quantité théorique d'iode (Stocks, *Bull. Soc.* (3), t. 24, p. 450 ; Moody, *Zeit. anorg. Ch.*, t. 46, p. 423, 1905). Les aut. montrent qu'avec le mélange bromure + bromate, la réaction progresse beaucoup plus lentement. Avec un léger excès de bromure et de bromate, on élimine environ les 5/6 des ions acides dans le temps nécessaire au mélange iodure-iodate pour opérer, dans les mêmes conditions expérimentales, la précipitation totale de l'alumine. Avec le mélange chlorure-chlorate, l'hydrolyse du sulfate d'alumine est très faible.

V. THOMAS.

Sulfates basiques solubles de glucinium ; Ch. L. PARSONS, W. O. ROBINSON et C. T. FULLER (*Chemistry*, t. 11, n° 9, p. 650-658 ; 12.1907). — Les sels normaux de glucinium en solution aqueuse ont la propriété de dissoudre de grandes quantités d'hydrate ou de carbonate basique de glucinium. L'excès de base dissoute varie avec l'anion du sel, la température, la concentration. L'objet de ce travail est de déterminer le caractère des sulfates basiques de glucinium solubles. Ces sels sont très acides aux indicateurs, dégagent l'acide carbonique des carbonates et donnent de l'hydrogène en présence de zinc.

La dissolution d'hydrate dans le sulfate normal de glucinium élève le point de congélation et diminue la conductibilité élec-

trique. Les solutions ainsi obtenues ne sont pas de vrais colloïdes, et elles ne contiennent pas de glucinium dans l'anion.

O. BOUDOUARD.

Chlorures ferriques; F. R. CAMERON et W. O. ROBINSON (*Chemistry*, t. 11, n° 9, p. 690-694; 12.1907). — Le travail classique de Roozeboom et Schreinemakers contient les résultats relatifs à la solubilité de l'oxyde ferrique dans l'acide chlorhydrique lorsque la solution contient plus d'un équivalent d'acide. Les auteurs se sont proposé d'étudier les cas où il y a relativement plus d'oxyde que d'acide, à la température de 25°.

Des solutions de chlorure ferrique de concentrations variées ont été traitées par un excès d'hydrate ferrique précipité, agitées à 25° pendant 3 mois jusqu'à ce que le poids spécifique de la solution reste constant; les concentrations des solutions furent alors déterminées. Il y a proportionnalité entre les quantités d'acide chlorhydrique et d'oxyde ferrique en solution; le pouvoir dissolvant du chlorure ferrique est moindre que celui du sulfate ferrique. Il n'y a donc pas à 25° formation d'un chlorure basique défini, et la phase solide stable est une série de solutions solides contenant de l'oxyde ferrique, de l'acide chlorhydrique et de l'eau.

O. BOUDOUARD.

Sur les conditions d'existence des hydrates de sulfate ferreux; F. FROENCKEL (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 223-232; 27.8.1907). — L'aut. a étudié les conditions dans lesquelles peuvent se former les différents hydrates de sulfate ferreux. A cet effet, il a déterminé le point de formation du cryohydrate, la solubilité du sulfate à diverses températures et la composition des phases solides. Enfin, le travail a été complété par quelques essais au dilatomètre.

Temp. à laquelle se forme l'eutectique, $-1^{\circ},821 \pm 0^{\circ},002$. Composition: $14.92 \text{ SO}_4\text{Fe}$, $85.08 \text{ H}_2\text{O}$ 0/0.

Entre 0 et 100°, le sulfate fournit seulement 3 hydrates stables au contact de leurs solutions; ce sont les sels à 7, à 4 et à 1 H_2O . L'heptahydrate est stable de $-1^{\circ},82$ à $+56^{\circ},6$; le tétrahydrate, de $56^{\circ},6$ à $64^{\circ},4$. Ces données concordent avec celles de Mulders (*Scheikundige Vorhandeligen*, III, t. 3, 1864, p. 141), d'Etard (*Ann. Chim. Phys.* (7), t. 2, p. 553; 1894) et de Tilden (*Chem. Soc.*, t. 45, p. 267; 1884).

L'auteur n'a pu confirmer les résultats de Jordis (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 34, p. 374; 1905) et de Vierling (*Ueber die Oxydation*

von Ferrosalzlösungen; Inaug. Diss. Erlangen, 1904, p. 19). Contrairement au dire de ces auteurs, le sulfate précipité par l'alcool n'entraîne pas mécaniquement d'alcool ou tout au moins cet alcool est-il complètement éliminé par une dessiccation suffisamment prolongée.

V. THOMAS.

Sulfates ferriques; F. K. CAMERON et W. O. ROBINSON (*Chemistry*, t. 11, n° 9, p. 641-650; 12.1907). — Le grand nombre de sulfates ferriques décrits (30) et le complexité des formules données font supposer qu'ils ne sont pas des composés définis, mais des solutions solides d'oxyde ferrique, d'acide sulfurique et d'eau, ou des mélanges d'un petit nombre de sulfates basiques relativement simples, l'un avec l'autre ou avec l'hydrate.

Les expériences ont été faites à 25°, et elles conduisent les auteurs aux conclusions suivantes.

A 25°, il n'y a pas de sulfates ferriques basiques. Au contact d'une solution contenant moins de 25 0/0 d'anhydride sulfurique, le solide stable est une des nombreuses solutions solides contenant de l'oxyde ferrique, de l'anhydride sulfurique et de l'eau, dont on trouvera le tableau au mémoire original. Dans les solutions contenant de 25 à 28 0/0 d'anhydride sulfurique, le solide stable est le sulfate ferrique normal hydraté $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Au delà de 28 0/0, le solide stable est un sulfate acide hydraté de composition $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

O. BOUDOUARD.

Sur la préparation du ferricyanure de potassium; W. J. KARSLAKE (*Am. chem. Journ.*, t. 37, p. 637-638; 6.1907). — Le ferricyanure de potassium se prépare avec un rendement de 75 0/0 du rendement théorique, en oxydant le ferrocyanure par MnO_4K en excès de 10 0/0 par rapport à la quantité théorique ($2\text{MnO}_4\text{K}$ pour $6\text{FeCy}^6\text{K}^4$).

P. CARRÉ.

Constitution du chlorure pyridinochromique; P. PFEIFFER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 97-100; 7.8 1907). — La méthode en général employée pour déterminer la constitution des sels de ce type ne convient pas à cette combin. pyridique, car le chlorure $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{Py}$ est insoluble dans l'eau. Il se dissout dans l'acide azotique concentré et se précipite sans altération par dilution. Il est, par suite, très invraisemblable que l'un des atomes soit ionisé; étant donnée sa solubilité dans les solvants organiques tels que la pyridine, le glycol, la glycérine, etc., il semble qu'on puisse lui attribuer la formule $[\text{Cr} \leftarrow \text{Cl}^3_{\text{Py}^3}]$.

V. THOMAS.

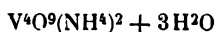
Sur les nitrates des terres yttriques et sur le nitrate de cérium ; V. v. LANG et L. HAITINGER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 450-457 ; 30.1.1907). — Ce mémoire comprend l'étude cristallographique détaillée des nitrates de gadolinium, d'yttrium et de cérium.

R. MARQUIS.

Hypophosphite divanadique ; Fr. MAWROW (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 55, p. 147-151 ; 27.8.1907). — Ce sel se prépare facilement en dissolvant à chaud 3 à 5 gr. de V_2O_5 dans une liqueur renfermant 20-30 cc. H_2O et 40-60 cc. PO^3H^3 . La solution bleue obtenue laisse déposer une masse bleu verdâtre par concentration sur SO^4H^3 et $CaCl^2$.

Le composé correspond à la formule $V_2O_5(PO^3H^3)^4 \cdot 2H_2O$. Les cristaux sont vraisemblablement cubiques, complètement insolubles dans l'eau froide, légèrement solubles à chaud. L'acide acétique ne les dissout pas, mais à chaud, HCl , SO^4H^3 , AzO^3H dilués fournissent des solutions bleues. L'acide oxalique et les oxalates acides en sol. aq. le dissolvent également.

Les alcalis donnent des hypovanadates. Le sel d'Am



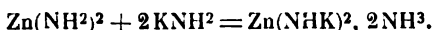
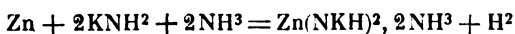
de couleur brune, est facilement sol. dans l'eau ; ses solutions sont précipitées par AzH^3 .

La séparation quantitative de P et de Va, peut se faire d'une façon assez simple : on dissout dans AzO^3H conc. pur, on évapore à sec. L'opération est recommencée quatre ou cinq fois, afin d'avoir une oxydation complète ; le résidu est dissous dans AzH^3 . La solution obtenue est incolore : on y précipite Va par addition de $AmCl$ solide en excès et de 2 vol. d'alcool. Tout le Va est précipité à l'état de vanadate d'Am. Après 12 heures, on recueille le précipité et lave avec une sol. saturée de $AmCl$ qui dissout les plus petites traces de phosphate d'Am que l'alcool aurait pu entraîner. Le vanadate est transformé en V_2O_5 et la liqueur, après évaporation pour chasser l'alcool, est traitée par la mixture magnésienne.

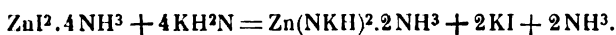
V. THOMAS.

Sur le zincate ammonio-potassique ; Edward C. FRANKLIN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 195-199 ; 27.8.1907). — Fitzgerald a montré dans un travail publié dans le *J. Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 656, que la potassamide, en présence de NH^3 liquéfié, réagissait

sur le zinc métallique ou la zinc-amide suivant les 2 équations :



L'auteur confirme ces résultats. Il a pu préparer ce composé $\text{Zn}(\text{NKH})^2, 2\text{NH}^3$ à l'état de pureté, en cristaux bien formés, incolores, par l'action de la potassamide sur l'iodure ammoniacal :



Le composé, peu soluble dans l'ammoniaque liquide, se dissout dans les acides dilués avec un grand dégagem. de chaleur. L'eau le décompose. Même à 160°, dans le vide, le corps est indécomposable. A plus haute tempér., il perd de l'ammoniaque. Chauffé à 250°, le dégagem. de NH^3 cesse lorsque le corps a perdu $3/2 \text{ NH}^3$. Le composé formé $\text{Zn}(\text{NKH})^2, 0.5 \text{ NH}^3$ se décompose à son tour, lorsqu'on le chauffe au-dessus de 300°.

V. THOMAS.

Action du persulfate d'ammonium sur les métaux; J. W. TURRENTINE (*Chemistry*, t. 11, n° 8, p. 622-631; 11.1907). — Expériences instituées dans le but de montrer qu'il n'y a pas à proprement parler de différence entre les réactions chimiques et électrochimiques.

Lorsque les persulfates se décomposent en solution aqueuse, il se forme des ions sulfates analogues à ceux qui se produisent dans l'électrolyse. Le cuivre, dans les solutions de persulfate, se comporte de la même manière que le cuivre comme anode dans l'électrolyse des sulfates.

Le nickel, le cadmium et l'aluminium subissent dans le persulfate d'ammonium une corrosion chimique analogue à la corrosion électrochimique dans le sulfate d'ammonium.

Le fer est dissous dans les persulfates; une portion de fer dissous apparaît comme sulfate ferrique, car il est oxydé par le persulfate en dissolution. L'acide libre formé par hydrolyse du sel ferrique agit comme agent catalytique dans la réaction entre le fer et l'eau.

O. BOUDOUARD.

Sur les alliages de l'antimoine avec le manganèse, le chrome, le silicium et l'étain, du bismuth avec le chrome et le silicium et du manganèse avec l'étain et le plomb; Robert S. WILLIAMS (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 1-33; 7.8.1907). — A l'état liquide, l'antimoine et le manganèse se mélangent en toutes proportions et donnent deux comb. définies Sb^2Mn^3 et SbMn^2 . On

observe, en outre, la formation de 2 séries de crist. mixtes : Sb^2Mn^3 donne avec Sb une première série renfermant de 50 à 60 at. 0/0 de Mn. La combinaison SbMn^2 est susceptible de dissoudre aussi bien du Mn que de Sb en donnant une deuxième série renfermant de 65 à 69 atomes 0/0 de Mn.

Le chrome et l'antimoine se mélangent également à l'état liquide en toutes proportions et donnent deux composés Sb^2Cr et SbCr . La comb. SbCr donne une série de crist. mixtes avec le chrome dont le terme saturé correspondant à une teneur de 52.5 0/0 at. de Cr. D'autre part, le Cr dissout l'antimoine en donnant une nouvelle série de crist. mixtes à teneur limite en chrome égale à 94.0-95 at. 0/0.

L'antimoine et l'étain donnent naissance à 3 séries de cristaux mixtes renfermant respectivement de 0 à 8, de 49.8 à 52.8 et enfin de 90 à 100 at. 0/0 d'antimoine. Le terme extrême de la 2^e série de cristaux mixtes peut, par suite de sa composition très simple, être considéré comme un composé défini SbSn (?).

L'antimoine et le silicium ne donnent pas, par contre, de combinaison, mais des cristaux mixtes, renfermant les uns de 0 à 0.3 en poids 0/0 de Si, les autres de 0 à 1 0/0 de Sb.

Le bismuth et le chrome à l'état fondu ne donnent aucune combinaison et sont incapables de se dissoudre l'un l'autre, même en faible quantité. Par contre, le bismuth et le silicium sont partiellement miscibles. A 1414° par exemple, le bismuth est susceptible de dissoudre jusqu'à 2 0/0 de Si. Pour des teneurs en Si, comprises entre 0 et 0.8, on observe la form. de crist. mixtes.

Le manganèse et l'étain se mélangent à l'état liquide en toutes proportions et forment 3 composés définis SnMn^4 , SnMn^3 et SnMn (?). On peut obtenir également une série de crist. mixtes riches en Mn à teneur maxima en Sn de 4 0/0. L'alliage SnMn^4 est magnétique et agit énergiquement sur l'aiguille aimantée ; la combin. SnMn^3 est faiblement aimantable ; SnMn ne l'est pas.

Le plomb et le manganèse ne donnent ni combinaisons définies ni crist. mixtes. Toutefois les métaux sont susceptibles de se dissoudre mutuellement, mais en petites quantités (0 à 12 0/0 Mn dans le plomb et 0 à 10 0/0 de Pb dans le manganèse à 1197°). Ces alliages n'ont pas de propriétés magnétiques.

V. THOMAS.

Sur la façon dont se comporte le fer vis-à-vis du plomb, du bismuth, du thallium et du cadmium ; E. ISAAC et G. TAMMANN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 58 à 62 ; 7.8.1907). — Le fer ne

se dissout ni à l'état solide, ni à l'état liquide dans le plomb et le bismuth ; il ne forme avec eux aucune combinaison.

A l'état solide, il ne se dissout pas dans le thallium. S'y dissout-il à l'état liquide, c'est un point qu'on ne peut élucider au moyen d'expériences effectuées sous la pression ordinaire, le point de fusion du fer étant plus élevé que la température d'ébullition du thallium.

Le cadmium ne se dissout pas dans le fer ; par contre, en portant du fer dans du cadmium en fusion, il se sépare un produit insoluble. Les auteurs n'ont pu déterminer si ce produit est du fer, qui dans ce cas serait lui-même insoluble dans le cadmium en fusion, ou bien une combinaison également insoluble.

V. THOMAS.

Sur les alliages du fer et du platine ; E. ISAAC et G. TAMMANN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. **55**, p. 63 à 71 ; 7.8.1907). — A haute température, le fer et le platine forment une série ininterrompue de cristaux mixtes. A température plus basse, on observe dans les alliages des modifications qui ont pour résultat la formation de deux autres séries de cristaux mixtes : l'une s'étend depuis une teneur de 0 0/0 en Pt jusqu'à une teneur de 50 0/0 ; l'autre comprend tous les alliages titrant de 60 à 100 0/0 de Pt.

Les diagrammes de fusion ne présentent pas, du reste, les particularités observées avec les alliages Ni-Fe, puisque ces derniers présentent deux séries de cristaux mixtes à haute température. Les aciers au nickel et au platine riches en fer présentent des transformations analogues ; par contre, pour les aciers riches en nickel et les aciers riches en Pt, on observe des différences dans les transformations que ces alliages éprouvent, différences dues à ce que le platine ne présente pas comme le nickel, un point de transformation correspondant à une variation discontinue de la perméabilité magnétique.

V. THOMAS.

Sur l'autoréduction de quelques oxydes métalliques dans le vide de la lumière cathodique et sur la volatilité des sulfures correspondants ; F. DAMM et J. KRAFFT (*D. ch. G.*, t. **40**, p. 4775-4778 ; 7.12.1907). — Dans le vide, à 1000°, l'oxyde de cadmium se comporte à la façon de HgO sous la pression ordinaire et fournit sur les parties froides un enduit de cadmium métallique. Il en est de même de l'oxyde de plomb PbO, à 750-800° ; de l'oxyde de bismuth Bi²O³ à 750° ; de l'oxyde antimonieux

Sb^2O^3 à partir de son point de volatilisation dans le vide, 700° ; à 1050° , la réduction est rapide et presque complète.

Les sulfures se montrent plus stables dans les mêmes conditions que les oxydes correspondants, en général. Dans le vide, HgS distille inaltéré à 400° ; CdS passe très rapidement à $770-780^\circ$; PbS commence à se sublimer à 600° . Quant à Sb^2S^3 , il passe très rapidement à 740° et As^2S^3 assez rapidement à 230° . Les auteurs d'après ces données ont pu séparer quantitativement certains sulfures dans leurs mélanges : ainsi dans le vide, placés dans un appareil en forme de tube en V renversé, $\text{Sb}^2\text{S}^3 + \text{As}^2\text{S}^3$ a cédé en 15 minutes tout son sulfure d'arsenic sans entraîner d'antimoine; de même, $\text{PbS} + \text{HgS}$ à $390-400^\circ$ dégage en 45 min. tout le cinabre. On réussit de même la distillation fractionnée d'un mélange de soufre, sélénium et tellure (S passe à 130° et Se à 300°). D'autres sulfures se comportent différemment : certains perdent une partie de leur soufre : CuS à 400° et SnS^2 dès 250° dans le vide donnent respectivement Cu^2S et SnS . Quant à Ag^2S , il se dissocie dans le vide même à des T assez basses en métal et soufre; ce dédoublement est rapide et complet à 810° .

L. BOURGEOIS.

Les chlorures doubles de plomb et d'ammonium; H. W. FOOTE et L. H. LEWY (*Am. chem. Journ.*, t. 37, p. 119-123; 1.1907). — A la température de 25° , il existe seulement un chlorure double de plomb et d'ammonium de formule $\text{NH}^4\text{Cl}, 2\text{PbCl}^2$. Les auteurs confirment aussi l'existence du sel $2\text{NH}^4\text{Cl}, \text{PbCl}^2$ décrit par Randall (*Bull.* (3), t. 10, p. 1094; 1893).

P. CARRÉ.

Les bromures doubles de plomb et de césium; H. W. FOOTE (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 124-126; 1.1907). — Le bromure double $\text{CsBr}, \text{PbBr}^2$ existe, d'après Wells et Walden, sous deux formes : l'une blanche qui se transforme, par l'action de la chaleur en une autre de couleur orangée. L'auteur confirme l'existence de ces deux variétés par l'étude des solubilités à la température de 25° . A cette température, on ne peut isoler que la variété orangée.

P. CARRÉ.

Étude sur l'oxyde de thallium; Otto RABE (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 130-146; 27.8.1907). — L'oxyde de thallium Tl^2O^3 , finement crist. obtenu par l'action de H^2O^2 sur les sels thalleux, desséché jusqu'à poids constant sur P^2O^5 dans le vide, retient encore de petites quantités d'eau qu'il ne perd que par chauffage.

après plusieurs heures à 500°. L'oxyde brun retient 0.77 0/0, l'oxyde noir 0.23 0/0 d'eau. Les oxydes, parfaitement exempts d'eau ne sont pas hygrométriques.

Séché à 100-150° pendant 2 heures, l'oxyde brun ne perd plus de poids, pratiquement tout au moins. La perte de poids éprouvée pendant sa dessiccation est la même, que cette dessiccation s'opère dans l'air ordinaire chargé de H²O et de CO², ou dans l'air sec débarrassé de CO². Si l'on chauffe l'oxyde brun au-dessus de 500°, il éprouve une nouvelle perte de poids : cette perte de poids est due à une volatilisation partielle de l'oxyde. Il fond à 725 ± 10°. On obtient ainsi une masse fondue noire qui se décompose entre 800-1000° avec dégagement d'oxygène. L'oxydure formé Ti²O est d'un brun rouge foncé à chaud, jaune à froid : il ne fond pas à 870°.

L'oxyde brun fonce de couleur sous l'action de la chaleur. La variation de coloration se produit déjà à 100°. Elle est le résultat de la transformation partielle de l'oxyde brun en oxyde noir : la vitesse de transformation croît avec la température.

V. THOMAS.

Action de la chaux en excès sur les solutions de sulfate de cuivre: J. M. BELL et W. C. TABER (*Chemistry*, t. 11, n° 8, p. 632-636; 11.1907). — Ce problème est intéressant au point de vue de l'agriculture; beaucoup de métaux lourds étant toxiques pour les plantes, même en proportion extrêmement faible, il est indispensable d'en débarrasser les eaux destinées aux emplois agricoles. Le présent travail a pour but de déterminer la composition de la solution et des précipités obtenus en mélangeant des solutions de chaux et de sulfate de cuivre en proportions variables.

Les compositions des solutions constantes et des phases solides en contact sont les suivantes :

Phases solides.	Grammes par litre.		
	CuO.	CaO.	SO ² .
Chaux et hydrate de cuivre bleu.....	0	1,21	0
Chaux, gypse et hydrate de cuivre bleu.....	0	1,91	1,06
Gypse, hydrates de cuivre bleu et vert.....	0	1,20	1,13
Gypse, hydrate de cuivre vert.....	0	0,88	1,28

O. BOUDOUARD.

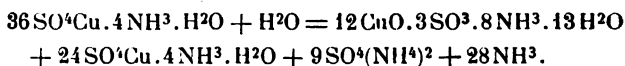
Solubilité du gypse dans les solutions de sulfate de cuivre; J. M. BELL et W. C. TABER (*Chemistry*, t. 11, n° 8, p. 636-638; 11.1907). — Expériences faites à 25°. La solubilité du gypse diminue jusqu'à 1^{er},7 correspondant à 30 gr. de sulfate de cuivre,

puis augmente assez rapidement jusqu'à 2^{er},05 correspondant à 150 gr. de sulfate de cuivre. Ensuite, la courbe continue à s'élever très peu, mais très régulièrement, jusqu'au point de saturation (2^{er},088 de gypse pour 225 gr. de sulfate de cuivre); à ce point, il y a deux phases solides, sulfates de calcium et de cuivre, et la solution a une composition constante. O. BOUDOUARD.

Sur quelques sels cupro-ammoniques ; R. W. HORN (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 467-483 ; 4. 1907). — Etude de la dissolution de sulfocyanate de Cu dans l'ammoniaque, à 25°. Le sulfocyanate est mis en contact avec des solutions ammoniacales, à diverses concentrations, jusqu'à saturation de ces solutions; si l'on porte en abscisse la teneur en NH³ et en ordonnées la quantité de (SCN)²Cu dissous, on obtient une courbe présentant un point anguleux. lequel correspond à la présence dans la solution des composés Cu(SCN)².2NH³, et Cu(SCN)².4NH³, en quantités égales. La solution présente alors un maximum de densité. A 40°, la courbe présente également un point anguleux. Le composé Cu(SCN)².2NH³, s'obtient le plus simplement, par dissolution de Cu(SCN)² dans l'ammoniaque diluée et évaporation spontanée de la solution. Le composé Cu(SCN)².4NH³, peut se préparer en mélangeant à 60° une solution qui renferme 250 gr. SO⁴Cu, 5H²O dans 800 cmc. H²O + 300 cmc. ammoniaque (D=0,9), avec 162 gr. CNSNH⁴ dissous dans 200 cm. H²O et 100 cmc. ammoniaque. On obtient un précipité de Cu(SCN)².4NH³, instable, dégageant NH³ à l'air.

P. CARRÉ.

Sur les sels cupro-ammoniques ; D. W. HORN (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 475-489 ; 10. 1907). — La solution du composé SO⁴Cu, 4NH³, H²O laisse déposer à 23°,6 un sel basique bleu 4CuO. SO³. 2 2/3 NH³. 4 1/3 H²O qui se forme d'après l'équation :



Ce sel basique est soluble dans une eau ammoniacale de concentration convenable; il ne se dépose plus de sa solution en présence d'un grand excès d'ammoniaque. P. CARRÉ.

Formules des sels mercurieux halogénés, du chlorure cuivreux, du chlorure thalleux et des chlorures alcalins ; Ernst BECKMANN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 175-187 ; 27.8.1907). — La grandeur moléculaire de ces composés a été déterminée par la cryoscopie en faisant usage comme solvants des sels halogénés

mercuriques. La constante cryoscopique a été déterminée par des essais préliminaires effectués en dissolvant : 1° l'anthraquinone dans HgCl^2 , $K = 340$; 2° l'anthraquinone et la phénanthrènequinone dans les bromures et iodures mercuriques, $K_{\text{HgBr}^2} = 367$, $K_{\text{HgI}^2} = 405$. Les chaleurs latentes de fusion sont alors données par la formule $w = \frac{0.0198 T^2}{K}$; on a $W_{\text{HgCl}^2} = 16.9$, $W_{\text{HgBr}^2} = 13.9$,

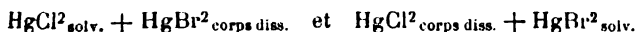
$W_{\text{HgI}^2} = 12.4$ par gramme de matière.

Cryoscopie dans HgCl^2 . — Hg^2Cl^2 , poids mol. 472. — Cu^2Cl^2 , poids mol. 131 ; la formule indique 99. — TiCl , poids mol. 228 (théorie 239.5). Tous les chlorures alcalins (K, Na, Rb, Cs, Am) donnent des abaisséments moléculaires correspondants à MCl . — HgBr^2 , poids mol. 421 (théorie 360).

Cryoscopie dans HgBr^2 . — Hg^2Br^2 , poids mol. 530. — HgCl^2 , poids mol. 390 (théorie 271).

Cryoscopie dans HgI^2 . — Hg^2I^2 , poids mol. 611 (théorie 653.2).

Des essais cryoscopiques faits avec SbCl^5 ont permis de fixer la constante K de l'équation $W = \frac{0.0198 T^2}{K}$ à 175° . La chaleur latente de fusion de SbCl^5 est de $8^\circ,06$ par gramme. La détermination dans ce solvant des grandeurs mol. de SbI^3 et SnI^4 a donné respectivement 154 et 220, tandis que la théorie exigerait respectivement 499 et 624. Tandis qu'avec les systèmes



on obtient des valeurs trop élevées, indice d'une cristallisation simultanée du solvant et du corps dissous, les dissol. de SbI^3 et SnI^4 dans SbCl^5 conduisent à des chiffres trop bas, ce qui paraît indiquer l'existence de réactions chimiques ou la formation d'ions dans le mélange.

V. THOMAS.

Sur l'amalgame d'ammonium ; réponse à M. M. W. Travers ; G. Mac PHAIL SMITH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4893 ; 7.12.1907). — Polémique ; voir *Bull. Soc.* (4), t. 4, p. 426, 427, 471).

L. BOURGEOIS.

Sur la constitution des amalgames ; Mc PHAIL SMITH (*Am. Chem. Journ.* t. 36, p. 124-135 ; 8.1906). — La détermination du poids moléculaire des amalgames ne permet pas de conclure d'une façon certaine qu'un métal est simplement dissous dans le mercure. Les métaux alcalins et alcalino-terreux forment des combinaisons du type Hg^mM^n , n paraissant toujours avoir la valeur 1. Les

métaux, Zn, Cd, Pb, Bi et Sn, ne forment aucune combinaison avec le mercure, mais simplement des dissolutions, ainsi qu'il résulte des mesures de Ramsay.

P. CARRÉ.

Sur l'électrolyse des sels d'or et la passivité du métal ; A. COEHN et C. L. JACOBSEN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 321-355 ; 12.10.1907). — Long mémoire dont nous résumons ci-dessous les principaux résultats.

1° La précipitation cathodique de l'or a été étudiée au moyen des courbes de décomposition :

Une solution de cyanure double auropotassique ne renfermant que l'or à l'état monovalent, fournit une courbe de décomposition ne présentant qu'un point anguleux. Par contre, les solutions renfermant de l'or trivalent en équilibre avec de l'or monovalent conduisent à des courbes présentant plusieurs points anguleux.

2° Les courbes de décomposition anodique observées avec des solut. de chlorure d'or avec anode en or ne confirment pas les résultats des recherches antérieures qui tendent à prouver que l'or est inattaquable en présence de solutions de chlorure d'or. L'allure des courbes indique qu'il existe des conditions expérimentales assez restreintes dans lesquelles l'or de l'anode peut se dissoudre dans les solutions de chlorure. Si ces conditions ne sont pas remplies, on observe la passivité du métal. L'intervalle correspondant à la non passivité de l'or est d'environ 0,18 volt. Si l'on dépasse la limite supérieure de voltage nécessaire pour observer la non passivité, et que l'on procède aux expériences d'une manière inverse avec des potentiels décroissants, il se produit une sorte de phénomène d'hystérésis ; on obtient une courbe ne coïncidant plus avec la courbe construite avec des potentiels croissants. Cette sorte d'hystérésis paraît liée étroitement au phénomène de passivité (comp. Fredenhagen, *Zeit. physik. Chem.*, t. 43, p. 1 ; 1903 ; *Bull.* (3), t. 32, p. 257).

3° En présence de solutions de cyanure de potassium, l'or se dissout à l'anode et se comporte comme élément monovalent. Avec le cyanure commercial, on observe pour une faible concentration le phénomène de passivité ; cette passivité ne se retrouve pas même pour de hautes concentrations avec le cyanure pur.

Le phénomène paraît dû à la présence d'ions sodium : la passivité résulterait de la formation d'une couche mince de cyanure aurosodique beaucoup moins soluble que le cyanure double potassique. Une explication semblable convient dans un grand nombre de cas de passivité.

L'action des ions sodium sur le phénomène de passivité de l'or peut être employée, en présence de potassium, pour la recherche analytique des ions Na.

V. THOMAS.

CHIMIE ORGANIQUE

Sur la constitution des composés acétylidéniques ; J. W. LAWRIE (*Am. chem. Journ.*, t. 36, p. 487-510 ; 11.1906). — L'auteur montre que le dibromacétylène $\text{CBr}\equiv\text{CBr}$, obtenu par Lemoult (*Bull.* (3), t. 29, p. 718, 854 ; 1903), est en réalité le *diromacétylidène* $\text{CBr}^3=\text{C}$. En effet, il fixe HI pour donner le dibromo-iodo-éthylène $\text{CBr}^3=\text{CHI}$, qui réagit sur le phénate de soude avec formation d'oxyde de phényle et de dibromovinyle, $\text{CBr}^3=\text{CH.O.C}^6\text{H}_5$.

Dibromacétylidène. — 26^{gr},5 de tribrométhylène sont dissous dans 35 à 50 gr. d'alcool à 95°, puis additionnés de 10^{gr},5 de KOH à 82 0/0, dans un récipient plein d'azote ; on agite en refroidissant avec de la glace ; 2 heures après, on ajoute lentement 400 à 500 cc. d'eau privée d'air. Le dibromacétylidène précipité est distillé dans une atmosphère de CO_2 . Il bout à 360°. Il est doué d'une odeur extrêmement désagréable et détone facilement.

Maintenu en contact avec les liqueurs alcalines, il se transforme facilement en monobromacétylidène ; c'est sans doute cette propriété qui a empêché Nef de l'isoler.

La présence de $\text{CHBr}=\text{C}$ et $\text{CBr}^3=\text{C}$ a été caractérisée par leur transformation en dérivés iodés, $\text{CHBr}=\text{CI}^3$, liquide distillant à 115° sous 15 mm., et $\text{CBr}^3=\text{CI}^3$, crist. fus. à 95°. — Le dibromacétylidène (26^{gr},5), mis en contact 2 heures avec 40 gr. d'acide iodhydrique ($D=1.96$), dans une atmosphère de CO_2 à 0°, fournit le *dibromo iodo-éthylène* $\text{CBr}^3=\text{CHI}$, huile dist. à 91° sous 15 mm., $D^{20}_4=2.952$; il se forme aussi un peu de *dibromodi-iodo-éthylène*, fus. à 95°. Le dibromo-iodo-éthylène, traité par l'acide nitrique fumant, est transformé en acide dibromacétique. — L'oxygène sec n'oxyde pas le dibromacétylidène en solution étherée ; en solution alcoolique, 78.4 0/0 sont transformés en perbrométhylène, conformément à l'équation $2\text{C}^3\text{Br}^3 + \text{O}_2 = \text{C}^3\text{Br}^4 + 2\text{CO}$; 15.54 0/0 en bromure d'oxalyle et 6.06 0/0 en dibromacétate d'éthyle.

L'oxyde de phényle et de dibromovinyle fond à 38-39° et dis-

tille à 142° sous 25 mm., $D^{25} = 1.799$. Il perd facilement 1 atome de Br ; chauffé avec l'eau, l'alcool, l'acide acétique, il dégage HBr et fournit du phénol et de l'acide bromacétique ou ses éthers ; il se forme probablement le produit intermédiaire $\text{CBr} \equiv \text{C} \cdot \text{OC}^6\text{H}_5$, qu'il a été impossible d'isoler. Chauffé 5 heures à 100° avec l'acide acétique crist., il a fourni le bromacétate de phényle de Kunckell (*Bull.* (3), t. 20, p. 290), fus. à 32°, dist. à 140° sous 20 mm.

P. CARRE.

Contribution à la théorie du processus de saponification ; R. FANTO et M. J. STRITAR (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 332-343; 30.1.1907). — Les auteurs ont étudié la saponification de l'huile de navette par la potasse alcoolique. La réaction comporte trois phénomènes concomitants : 1° formation de savon et de glycérine par hydrolyse des triglycérides ; 2° remplacement de la glycérine par l'alcool (alcoolyse) ; 3° formation de savon par hydrolyse des éthers ainsi formés. On a mesuré les quantités de glycérine et d'acides gras formées à diverses époques de la réaction, la différence entre ces quantités (exprimées en équivalents) indiquait la proportion de glycérine libérée par alcoolyse. En construisant les courbes représentatives de la réaction en fonction du temps, on voit que vers la fin de la réaction, les éthers sont saponifiés quoiqu'il y ait encore des glycérides non attaqués.

En examinant la partie de l'huile non saponifiée, les auteurs ont reconnu qu'elle consistait surtout en glycérides des acides érucique et arachique.

R. MARQUIS.

Sur l'action du brome sur les polymères d'aldéhydes ; Adolf FRANKE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 421-425 ; 30.1.1907). — La paraldehyde propionique traitée par 1 moléc. de Br en sol. sulfocarbonique à froid donne comme produit brut une huile dont on a pu séparer deux substances cristallisées. La *paraldehyde bromopropionique* est constituée par une poudre blanche cristalline peu sol. dans l'alcool, f. à 112°,5 ; elle se transforme par chauffage à 160° en *aldéhyde bromopropionique* monomoléculaire qui est un liquide mobile d'odeur piquante, excitant le larmolement et qui réduit facilement la liqueur de Fehling. La seconde substance cristallise en prismes f. à 65°, elle est isomère de la première.

R. MARQUIS.

Sur l'aldéhyde triméthylacétique ; Maximilian SAMEC (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 255-262 ; 30.1.1907). — L'aldéhyde trimé-

thylacétique a été préparée par oxydation de l'alcool triméthyléthylrique, obtenu lui-même en condensant le trioxyméthylène avec le bromure de tert.-butylmagnésium. Le rendement de cette dernière opération est extrêmement faible; 200 gr. de bromure fournissent en moyenne 5 à 6 gr. d'alcool. L'oxydation de celui-ci se fait en sol. aqueuse par le bichromate de Na et l'ac. sulfurique.

L'aldéhyde triméthylacétique est un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 74°; par oxydation à l'air, elle se transforme en acide triméthylacétique f. à 35°.

En même temps que l'aldéhyde, l'oxydation de l'alcool triméthyléthylrique fournit de la méthylisopropylcétone et un peu de triméthylacétate triméthyléthylrique.

R. MARQUIS.

Sur un aldol dérivé de l'aldéhyde méthyléthylacétique et sur sa manière de se comporter vis-à-vis des alcalis; Victor NEUSTADTER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 294-312; 30.1.1907).

— L'aldéhyde méthyléthylacétique et l'ald. formique se condensent sous l'influence de la potasse pour donner un aldol

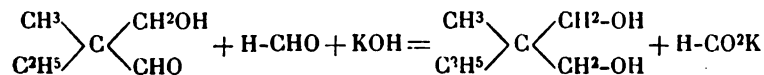
CH_3
 $\text{C}^2\text{H}_5 > \text{C} < \begin{matrix} \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{CHO} \end{matrix}$. Celui-ci est une huile incolore qui bout à 93°

sous 16 mm. et qui se transforme spontanément, en quelques heures, en une masse épaisse; il se congèle, dans un mélange réfrigérant, en une masse amorphe, vitreuse, qui f. à -8°. Cet aldol, traité par la potasse, subit la réaction de Cannizzaro et donne un mélange

d'un glycol CH_3
 $\text{C}^2\text{H}_5 > \text{C} < \begin{matrix} \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{matrix}$ et d'un oxy-acide CH_3
 $\text{C}^2\text{H}_5 > \text{C} < \begin{matrix} \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$.

Mais une partie de cet oxyacide est transformée par KOH en aldéhyde formique et acide méthyléthylacétique CH_3
 $\text{C}^2\text{H}_5 > \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$, et

l'ald. formique ainsi formée se condense avec une partie de l'aldol pour former une nouvelle quantité de glycol et de l'ac. formique :



L'oxy-acide obtenu forme des cristaux sol. dans l'eau, f. à 52°-53°, son sel de Ca crist. avec 1/2 H²O. Le glycol C⁶H¹⁴O² est en cristaux sol. dans l'eau, f. à 42°, bouillant à 113° sous 12 mm., l'oxydation manganique le transforme en acide méthyléthylmalonique.

R. MARQUIS.

Sur l'aldol, le penta-érythrose et l'action de l'acétate de cuivre sur les hexoses; A. F. Mac LEOD (*Am. chem. Journ.*, t. 37, p. 20-51; 1.1907). — Les solutions alcalines de KOH ou de chaux,

dont la concentration est inférieure à 0,1 0/0, ne provoquent pas l'aldolisation, ni la crotonisation de l'aldéhyde acétique. La concentration minima à laquelle les alcalis agissent sur les aldéhydes est variable avec la nature de l'aldéhyde. L'ald. formique se montre plus sensible que l'ald. acétique à l'action des alcalis. Du produit brut de la réaction, on peut isoler de l'aldéhyde β . β -dioxxybutyrique.

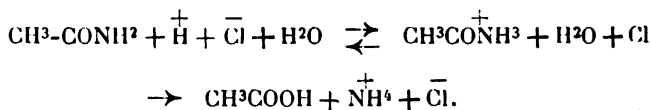
Le d-glucose, le lévulose et le d-galactose ont fourni, par ébullition avec une solution d'acétate de cuivre, CO_2 , des acides formique, acétique, oxalique et glycolique. La décomposition des acides oxalique et glycolique par ébullition avec l'acétate de cuivre montre que l'acide oxalique peut provenir de l'oxydation de l'acide glycolique, et les acides formique et carbonique, de la décomposition de l'acide oxalique. Une petite quantité de CO_2 se forme aussi pas l'ébullition de l'acide formique avec les solutions d'oxyde de cuivre.

P. CARRÉ.

Action du sodium sur l'acétone ; R. F. BACON et P. C. FREER (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 367-378 ; 9.1907). — L'existence de l'acétone sodée $\text{C}^3\text{H}^5\text{ONa}$, antérieurement obtenue par les auteurs (*Am. chem. Journ.*, t. 12, p. 355), ayant été mise en doute par M. Taylor (*Bull.* (4), t. 2, p. 366 ; 1907), de nouvelles expériences ont été faites ; elles confirment l'existence de l'acétone sodée, qui se prépare ainsi : On introduit 1^{er},6 de Na finement divisé dans 50 cc. d'éther anhydre ; on fait passer un courant de H pur et sec pendant 3 heures, on refroidit avec de la glace et on ajoute peu à peu 10 cc. d'acétone diluée avec 50 cc. d'éther absolu. Le précipité formé est essoré, lavé et séché. •

P. CARRÉ.

Sur l'hydrolyse des amides par les acides ; S. F. ACREE et S. NORDLINGER (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 489-507 ; 10.1907). — Etude de l'hydrolyse de l'acétamide par HCl à diverses concentrations et en présence de chlorures métalliques (K, Na, Li, Al, Cr). Il semble résulter des mesures effectuées (on trouvera dans le mémoire original les tableaux qui les résument) que, lors de l'hydrolyse de l'acétamide par HCl, l'ion H est tout d'abord fixé par l'acétamide, le cation acétamide étant ensuite hydrolysé.



P. CARRÉ.

Deux $\alpha\beta$ -dialcoylhydroxylamines isomères ; L. W. JONES (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 253-257 ; 9.1907). — Le sel de Na de l'oxy-uréthane, traité par CH_3I , fournit l' α -méthylhydroxylamine- β -carbonate d'éthyle (A) et de l' α -méthyl- β -méthylhydroxylamine-carbonate d'éthyle (B), qui se séparent facilement, A seulement étant soluble dans les alcalis ; ces substances, chauffées avec HCl à 100° , sont transformées en les hydroxylamines correspondantes ; $\text{CH}_3\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I}$ transforme A en B. En introduisant successivement dans la molécule de l'oxy-uréthane 2 radicaux alcooliques différents, on obtient, suivant l'ordre dans lequel ils sont introduits, 2 dialcoylhydroxylamines isomères.

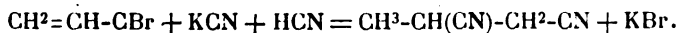
L' α -méthyl- β -éthylhydroxylamine-carbonate d'éthyle



est une huile incolore dist. à $165-166^\circ$ sans décomposition ; chauffée 8 heures avec HCl conc. à 100° , elle fournit le *chlorhydrate de l' α -méthyl- β -éthylhydroxylamine* $\text{CH}_3\text{O.NH.C}^2\text{H}_5.\text{HCl}$, crist. très déliquescents fus. à $46-47^\circ$; *chloroplatinate* $(\text{CH}_3\text{ONC}^2\text{H}_5\text{H}^2)^2\text{PtCl}_6$ fus. à $174-175^\circ$ (décomp.). L' *α -méthyl- β -éthylhydroxylamine* $\text{CH}_3\text{ONHC}^2\text{H}_5$ est un liquide incolore, alcalin, sol. dans l'eau, dist. à $60-61^\circ$. — L' *α -éthyl- β -méthylhydroxylamine-carbonate d'éthyle* $\text{C}^2\text{H}_5\text{O.N}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}^2\text{H}_5$ est une huile incolore dist. à $166-167^\circ$. Le *chlorhydrate d' α -éthyl- β -méthylhydroxylamine* crist. en aig. non déliquescentes, fus. à $74-75^\circ$, sol. dans CHCl_3 , insol. dans l'éther ; *chloroplatinate* fus. à $170-171^\circ$. L' *α -éthyl- β -méthylhydroxylamine* $\text{C}^2\text{H}_5\text{O.NH.CH}_3$ est un liquide incolore dist. à $65^\circ-65^\circ,5$. — L'auteur a proposé de préparer la β -méthyl- β -éthylhydroxylamine par l'action du zinc-méthyle sur le nitrométhane.

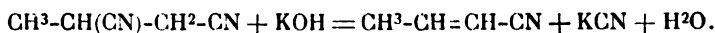
P. CARRÉ.

Sur le cyanure et l'isosulfocyanate d'allyle ; C. POMERANZ (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 354-362 ; 30.1.1907). — I. On sait que le cyanure d'allyle n'a pas la constitution d'un dérivé allylique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$, mais bien celle d'un nitrile crotonique $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$. L'auteur montre que dans la préparation de ce corps par action de KCN sur le bromure d'allyle, une petite quantité d'eau est nécessaire. Le mécanisme de la réaction serait alors le suivant. Une certaine quantité de KCN étant hydrolysée fournit de l'ac. CNH qui se fixe sur la double liaison allylique :



Sous l'action de KOH formée par hydrolyse, le cyanure de pro-

pylène ayant pris naissance se trouve transformé en nitrile crotonique :



L'auteur s'est assuré de la réalité de cette dernière équation en opérant directement sur du cyanure de propylène déjà préparé.

La saponification du nitrile crotonique par SO^4H^2 à 25 0/0 au B.-M. fournit de l'acide isocrotonique.

II. L'auteur montre que l'oxydation chromique de l'isosulfocyanate d'allyle synthétique donne une petite quantité d'ac. acétique ce qui prouve que ce produit contient un peu de dérivé propénylique $\text{CH}_3\text{-CH=CH-NCS}$.

R. MARQUIS.

Sur la préparation de quelques cyanamides ; R. H. Mac KEE (*Am. chem. Journ.*, t. 36, p. 208-213 ; 8.1906). — Les cyanamides suivantes ont été préparées, par l'action du brome sur les amines additionnées de KCN.

20^{gr},2 de propylamine sont dissous dans une solution de 69 gr. KCN dans 200 cc. d'eau ; la solution est agitée, à une température inférieure à 15°, avec de la ligroïne renfermant 11 cc. de Br. La ligroïne est lavée à la soude, séchée et distillée ; elle abandonne la *dipropylcyanamide* (C^3H^7)²N.CN, distillant à 95° sous 11 mm. ; celle-ci, soumise à l'ébullition avec CH_3ONa en solution méthylique, fournit la *méthyldipropyliso-urée dissym.*, huile distillant à 98° sous 18 mm., à 203° sous 748 mm., $D_4^{20} = 0,9103$. — La *di-isobutylcyanamide* (C^4H^9)²N.CN distille à 123° sous 25 mm. — La *di-iso-amylicyanamide* (C^5H^{11})²N.CN distille à 134° sous 14 mm. — La *diéthylcyanamide* distille à 188-189° sous 748 mm. ; la *méthyldiéthyliso-urée* distille à 171-172° sous 745 mm., elle est facilement volatile avec les vapeurs d'eau, de benzène et d'éther. — La *diméthylcyanamide* distille à 98° sous 104 mm., à 164° sous 740 mm. La méthyl-, l'éthyl- et l'iso-amylicyanamide ont été préparées d'une manière analogue. — Les amines qui renferment un C^6H^5 lié à l'azote ne donnent pas de cyanamides par cette méthode. La *benzylcyanamide* (fus. à 45°) et la *cyanopipéridine* (distillant à 102° sous 11 mm.) ont été obtenues avec un bon rendement.

P. CARRÉ.

Recherches sur les sulfocyanates et les isosulfocyanates ; T. B. JOHNSON et L. H. LEWY (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 456-461 ; 10.1907). — Le *sulfocyanate de diphénylcarbamylo*, de formule $(\text{C}^6\text{H}^5)_2\text{N.CO.S.CN}$, a été obtenu par condensation du chlo-

rure de diphénylcarbamyne avec KSCN ; il crist. dans l'alcool en prismes fus. à 138° ; il n'est pas altéré par HCl, ni par les bases.

Avec l'acide thiobenzoïque, il donne le *carbamate de benzoyldithiodiphénylcarbamyne* $C^6H^5.CO.NH-CS.S.CON(C^6H^5)_2$, crist. dans C^6H^6 en prismes fus. à 128-129°, et de la benzoyldiphénylamine (fus. à 177°). L'acide thio-acétique réagit moins facilement.

Le sulfocyanate de diphénylcarbamyne ne s'isomérise pas à la température ordinaire, ni à 60-80°. Chauffé à 138-141°, il est transformé en isosulfocyanate qui ne se solidifie plus par refroidissement et qui, avec l'aniline, fournit le *triphénylthiobiuret*, qui fond à 167-168° ; avec l'ammoniaque, il donne le *diphénylthiobiuret* $(C^6H^5)_2N.CO.NH-CS-NH_2$, fus. à 182-183°. P. CARRÉ.

Sur quelques dérivés de la semicarbazide ; S. F. ACREE (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 361-369 ; 3.1907). — Les dérivés suivants ont été préparés en faisant réagir une solution de cyanate de K sur le chlorhydrate de l'hydrazine correspondante. — L'*ac. α-semicarbazino-benzène-p-sulfoné*, $NH_2.CO.NH.NH-C^6H^4-SO_3H$, fond à 243°, il est très sol. dans l'eau ; *sel de K*, $C^7H_5N_3O.SK$. Le *sel de Na de l'acide p.-hydrazinosulfonique* cristallise avec $2H_2O$. — L'*éther éthylique du nitrile de l'acide α-carboxysemicarbazino-α-propionique*, $NH_2.CO.NH.N.(CO^2C^2H^5)-CH.(CH_3).CN$, crist. dans l'alcool, fond à 173°, très sol. dans l'acétone, moins sol. dans l'eau et dans l'alcool, peu sol. dans $CHCl_3$; la saponification de ce nitrile paraît conduire à l'acide urazol-α-propionique. — L'acide *o.-hydrazinobenzoïque* fond à 249°, son *bromhydrate* fond à 207-210°. L'*acide α-semicarbazino-o.-benzoïque*



très sol. dans l'alcool, fond à 225° ; il est oxydé par MnO_4K en donnant une solution rouge qui renferme probablement l'acide azocarbamino-o.-benzoïque. — Le *δ-phénylthiosemicarbazino-α-o.-benzoate de K*, $C^6H^4(CO^2K)NH.NH-CS.NH-C^6H^5$, traité par SO^2H_2 dilué, fournit l'*anhydride δ-phénylthiosemicarbazino-α-o.-benzoïque*, $C^6H^4 \begin{matrix} \text{NH} - N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO.S - \text{CNH}.C^6H^5 \end{matrix}$; crist. dans l'alcool, il fond à 238°.

P. CARRÉ.

Sur le triiodo-1.3.5-chloro-2-benzène ; W. V. GREEN (*Am. chem. Journ.*, t. 36, p. 600-604 ; 12.1906). — Le triiodo-1.3.5-chloro-2-benzène a été obtenu par décomposition du chlorure du diazoïque

de la triiodo-aniline. La *triiodo-aniline* $C_6H^2(NH^2)_3I^3_{1,3,5}$, crist. dans $CHCl^3$, fond à 184-185°. Le *triiodo-1.3.5-chloro-2-benzène*, crist. dans un mélange de benzène et d'alcool en prismes fus. à 119-120°, sol. dans l'éther, $CHCl^3$, l'acétone, l'acide acétique, le benzène, peu sol. dans l'alcool. Traité par NO^3H concentré, il fournit le *triiodo-1.3.5-chloro-2-dinitro-4.6-benzène* $C^3I^3Cl(NO^2)_2$, crist. dans un mélange de benzène et de ligroïne en aig. jaunâtres fus. vers 267°, sol. dans l'éther, $CHCl^3$, l'acétone, l'acide acétique, le benzène, presque insol. dans l'alcool.

P. CARRÉ.

Sur le pouvoir rotatoire des tartrates d'iodonium ; Richard PRIBRAM (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 481-485 ; 30.1.1907). — L'auteur a déterminé le pouvoir rotatoire des sol. du tartrate de diphenyliodonium. Il a constaté que, pour toutes les concentrations observées (de 2, 9 à 70/0), le pouvoir rotatoire était plus grand que celui d'une sol. d'ac. tartrique de même teneur.

R. MARQUIS.

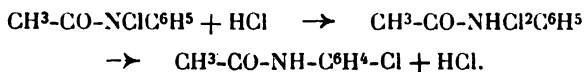
Sur la nitration de l'aniline et de quelques-uns de ses dérivés ; J. B. TINGLE et F. C. BLANCK (*Am. Chem. Journ.*, t. 36, p. 605-610 ; 12.1906). — Il résulte de cette étude que la position du groupement nitré introduit par nitration des dérivés de l'aniline substitués à l'azote dépend de l'acide mélangé à NO^3H , et aussi du groupement substituant.

On sait que la nitration directe de l'aniline ne peut être réalisée. Les auteurs montrent que l'aniline charbonne quand on la traite par un acide nitrique dont la concentration dépasse 75 0/0. La nitration des anilines substituées a été effectuée avec des mélanges acides renfermant 1,25 mol. NO^3H , ($D=1,46$), pour 4 mol. des acides SO^4H^2 ($D=1,83$), $C^2O^4H^2$, $C^2H^4O^2$, CCl^3-CO^2H . La formanilide donne, par nitration directe, un dérivé p.-nitré ; en présence de SO^4H^2 un dérivé m.-nitré. L'acétanilide fournit par nitration directe un mélange de dérivés o et p.-nitrés ; en prés. de $C^2O^4H^2$ et CCl^3CO^2H , on obtient en rendement plus élevé en dérivé p.-nitré ; en présence de SO^4H^2 , il se forme le dérivé m.-nitré. La nitration directe de la benzoylaniline fournit un mélange de dérivés o., m.- et p.-nitrés ; en présence de SO^4H^2 , on obtient à peu près uniquement le dérivé p.-nitré, et en présence de CH^3CO^2H , le dérivé m.-nitré. La méthylaniline nitrée, en présence de SO^4H^2 , fournit le dérivé m.-nitré ; l'éthylaniline fournit un mélange de dérivés m.- et p.-nitrés. La diméthylaniline, nitrée en présence de CH^3CO^2H , donne le dérivé p.-nitré ; en présence de SO^4H^2 , le dérivé m.-

nitré; la diéthylaniline n'a pu être nitrée par le mélange $\text{NO}^3\text{H} + \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^3$; en présence de SO^4H^2 , elle fournit le dérivé m.-nitré avec un peu de dérivé p.-nitré.

P. CARRÉ.

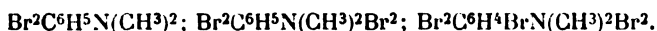
Etude sur la catalyse; S. F. ACREE et J. M. JOHNSON (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 410-413; 3.1907). — Etude de la transposition de l'acétylchloraminobenzène, $\text{CH}^3\text{-CO-NCl.C}^6\text{H}^5$, en p-chlor-acétanilide sous l'influence de HCl. Les auteurs trouvent que cette transposition est due à la formation intermédiaire d'un produit d'addition de HCl avec l'acétylchloraminobenzène.



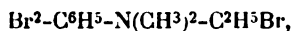
L'acétylchloraminobenzène + HBr et l'acétylbromaminobenzène + HCl donnent la p-bromo-acétanilide; cela tient à ce que la vitesse de migration du brome dans le noyau benzénique est plus grande que celle du chlore.

P. CARRÉ.

Action du brome sur la diméthylaniline; C. L. JACKSON et L. CLARKE (*Am. chem. Journ.*, t. 36, p. 409-414; 10.1906). — Les produits d'addition de la diméthylaniline avec le brome, décrits par les auteurs (*Bull.* (3), t. 36, p. 1107; 1906), sont regardés par Friess comme des perbromhydrates de diméthylamines bromées dans le noyau. Les auteurs confirment l'existence de ces produits d'addition qu'ils formulent



Le premier peut former avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$, un ammonium



qui est décomposé par l'eau (?).

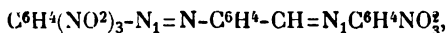
Suivant les conditions dans lesquelles se fait l'action de Br sur la diméthylaniline, on peut obtenir des produits de substitution dans le noyau ou des composés d'addition. Pour expliquer les résultats négatifs obtenus par Friess quant aux composés d'addition, les auteurs invoquent l'influence des poussières du laboratoire sur le sens de la réaction (?).

P. CARRÉ.

Condensation des trois nitranilines avec la p.-nitrosobenzaldéhyde; E. J. ALWAY et R. A. GORTNER (*Am. chem. Journ.*, t. 36, p. 510-515; 11.1906). — La facilité de réaction des nitranilines sur la p.-nitrosobenzaldéhyde varie comme leur basicité; la

m.-nitraniline réagit plus facilement que la *para* ; dans le cas de l'*ortho*, aucun produit de condensation n'a pu être isolé.

Les condensations effectuées avec la *méta*- et la *para*-nitraniline, en liqueur acétique, ont fourni le *m.*-nitranile de la *m.*-nitrobenzène-*p.*-azobenzaldéhyde



composé rouge brique fus. à 239°,5, sol. dans le nitrobenzène, peu sol. dans l'alcool et l'acide acétique. Hydrolysée par HCl à 13 0/0 (1 heure à 60-80°), elle donne la *m.*-nitrobenzène-*p.*-azobenzaldéhyde $\text{NO}_2\text{.C}^6\text{H}^4\text{-N=N-C}^6\text{H}^4\text{-CHO}$, crist. dans l'alcool dilué en aig. rouges fus. à 135°, facilement sol. dans les solvants usuels, sauf l'éther, CH_4O , CS_2 et la ligroïne ; sa *phénylhydrazone* $\text{C}^{19}\text{H}^{15}\text{O}_2\text{N}^5$ crist. en lamelles rouge foncé fus. à 213°,5 ; son *oxime* $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{O}^3\text{N}^4$ crist. dans l'alcool dilué en crist. jaunes fusible à 116° ; l'*anilide* $\text{C}^{19}\text{H}^{14}\text{O}^3\text{N}^4$ crist. dans un mélange d'alcool et de benzène en crist. jaunes fus. à 132°. — Le *p.*-nitranile de la *p.*-nitrobenzène-*p.*-azobenzaldéhyde crist. dans l'acide acétique en aig. rouges f. à 237-238°,5, peu sol. dans l'alcool.

La *p.*-nitrobenzène-*p.*-azobenzaldéhyde crist. dans l'acide acétique en lamelles rouges fus. à 221-222°, solubles dans les solvants usuels, sauf les alcools méthylique et éthylique, l'éther, CS_2 et la ligroïne ; son *anile* $\text{C}^{19}\text{H}^{14}\text{O}^3\text{N}^2$ crist. dans C^6H_6 en aig. orangées fus. à 152°, insol. dans l'alcool absolu ; son *oxime* est un solide jaune qui ne fond pas encore à 290°. P. CARRÉ.

Sur l'oxyde de *m.*-tolyle et ses dérivés ; A. N. COOK (*Am. Chem. Journ.*, t. 36, p. 543-551 ; 12.1906). — L'oxyde de *m.*-tolyle, $(\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}_3)_2\text{O}$, a été obtenu par distillation sèche du *m.*-crésolate d'Al. C'est une huile dist. à 290°,5-291°,5 sous 760 mm., $D^{21}_4 = 1,0323$, soluble dans la plupart des solvants organiques, volatile avec la vapeur d'eau. L'oxyde de *m.*-tolyle n'a pu être sulfoné et sa chaîne latérale n'a pu être oxydée. Traité par le Br il a fourni : l'oxyde de *m.*-tolyle dibromé, $(\text{CH}_3\text{-C}^6\text{H}_3\text{Br})_2\text{O}$, fus. à 48°, dist. à 250° sous 15 mm., à 340-350° à la pression ordinaire ; l'oxyde de *m.*-tolyle tétrabromé, $(\text{CH}_3\text{-C}^6\text{H}_2\text{Br}_2)_2\text{O}$, dist. à 260-270° sous 35 mm. ; chauffé 3-4 heures avec KOH à 200-300°, il paraît fournir une petite quantité d'un oxyde d'oxy-*m.*-tolyle. L'oxyde de *m.*-tolyle dinitré $(\text{CH}_3\text{-C}^6\text{H}_3\text{NO}_2)_2\text{O}$ crist. dans l'alcool, fond à 112-113° ; réduit par Sn + HCl, il fournit l'oxyde de *m.*-tolyle diaminé, $(\text{CH}_3\text{-C}^6\text{H}_3\text{NH}_2)_2\text{O}$, dont le *chlorhydrate* se dépose de sa solution aqueuse sous la forme cristalline. P. CARRÉ.

Dérivés acidylés des o- et p-aminophénols; J. B. TINGLE et L. F. WILLIAMS (*Am. chem. Journ.*, t. 37, p. 50-71; 1.1907).—Lorsqu'on réduit les o- et p-nitrophénols par Sn et l'acide acétique, on obtient d'après Morse (*Bull.* (2), t. 31, p. 29; 1879), les o- et p-aminophénols acétylés. Zincke et Heberbrand n'ont pu obtenir ainsi de dérivés acétylés (*Bull.* (2), t. 45, p. 158; 1886). D'après les auteurs, les dérivés acétylés se forment, ainsi que l'a indiqué Morse, avec un rendement de 50 0/0, lorsqu'on emploie de l'acide acétique à 100 0/0.

L'*acétyl-o-aminophénol* (fus. à 201°) est transformé en chlorhydrate d'o.-aminophénol par évaporation avec HCl concentré. Traité par C^6H^5-COCl , il fournit le *dibenzoyl-o-aminophénol*, $C^6H^5-CO^2 C^6H^4.NH.COC^6H^5$, crist. dans l'alcool en aig. blanches fus. à 180°. Le *p-nitrobenzoyl-o-aminophénol*, crist. dans l'alcool, fond à 220°. Le *di-p-nitrobenzoyl-o-aminophénol*, crist. dans le nitrobenzène, fond à 219°. Le *m-nitrobenzoyl-o-aminophénol*, crist. dans l'acétone, fond à 206°. Le *di-m-nitrobenzoyl-o-aminophénol* crist. dans l'alcool en tables fus. à 186°.

L'action de $C^6H^5SO^2Cl$ sur l'o.-aminophénol, en présence de KOH à 10 0/0, a fourni une fois seulement le *benzènesulfo-o-aminophénol*, $C^6H^4(OH)_1(NH-SO^2C^6H^5)_2$; crist. dans C^6H^6 ou l'éther, il fond à 141°; les autres expériences ont toujours fourni le *dibenzènesulfo-o-aminophénol*, $(C^6H^5-SO^2-O)_1C^6H^4-(NH-SO^2C^6H^5)_2$, crist. dans l'alcool, fus. à 134°.

L'*acétyl-p-aminophénol* (fus. à 166°) a été transformé en *diacétyl-p-aminophénol* $(CH^3-CO^2)_1C^6H^4-(NH.CO.Cl)^2$, fus. à 150°. Le *p-acétylaminophénol* (fus. à 170°), traité par C^6H^5COCl , fournit le *N-acétyl-o-benzoyl-p-aminophénol* $(C^6H^5CO^2)_1C^6H^4(NH.CO.CH^3)_4$, crist. dans l'alcool, fus. à 166°,5; le groupe acétyle n'est pas remplacé par un groupe benzoyle comme dans le cas de l'acétyl-o-aminophénol. Le *p-nitrobenzoyl-p-aminophénol* crist. dans le nitrobenzène, fond à 264°. Le *m-nitrobenzoyl-p-aminophénol* crist. dans l'acétone en aig. jaunes fus. à 215-216°; le *di-m-nitrobenzoyl-p-aminophénol* est une poudre gris clair, fus. à 264-265°. L'action de $C^6H^5SO^2Cl$ sur le p.-aminophénol fournit seulement le *benzènesulfo-p-aminophénol*, $C^6H^4(OH)_1(NH-SO^2C^6H^5)_4$, crist. dans C^6H^6 en aig. fus. à 156°,5. Les dérivés triacidylés de l'o- et du p.-aminophénol n'ont pu être obtenus.

P. CARRÉ.

Sur quelques dérivés de la tétrachloro-o-benzoquinone; C. L. JACKSON et R. D. Mac LAURIN (*Am. chem. Journ.*, t. 37, p. 7-19; 1.1907). — La chloruration de la pyrocatéchine en solution

acétique à 30°, permet de préparer la *tétrachloropyrocatechine*, fus. à 194°, laquelle, oxydée par NO^3H , fournit la *tétrachloro-o.-benzoquinone*, fus. à 133°. Lorsqu'on mélange les solutions acétiques de ces deux composés, on obtient l'*éther dichloropyrocatechique de la tétrachloro-o.-benzoquinone*, $\text{C}^6\text{Cl}^4\text{O}^2 \cdot \text{C}^6\text{Cl}^2\text{O}^2$ crist. dans le nitrobenzène en cristaux rouge foncé fus. à 300°; par réduction, il fournit l'éther dihydroxylé corresp., $\text{C}^6\text{Cl}^4\text{O}^2 \cdot \text{C}^6\text{Cl}^2(\text{OH})^2$, crist. dans un mélange de benzène et d'alcool, en aig. fus. à 290°. L'aniline réagit sur la tétrachloro-o.-benzoquinone pour donner le *dianile de la dichloro-o.-benzoquinone*, $\text{C}^6\text{Cl}^2(\text{C}^6\text{H}^5\text{NH})^2\text{O}^2$, crist. dans un mélange de benzène et de ligroïne en aig. rouge pourpre, fus. à 194-195°; ce composé forme avec l'aniline et l'alcool les produits d'addition, $\text{C}^6\text{Cl}^2(\text{C}^6\text{H}^5\text{-NH})^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$, crist. dans le benzène en aig. fus. à 164-165°; $\text{C}^6\text{Cl}^2(\text{C}^6\text{H}^5\text{.NH})^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$, crist. dans l'alcool en tables jaunes fus. à 140-141°; par ébullition avec une solution alcoolique d'aniline, il fournit l'*anile de la dianilidochloro-p.-quinone*, $\text{C}^6\text{HCl}(\text{C}^6\text{H}^5\text{NH})^2\text{O} \cdot \text{NC}^6\text{H}^5$, crist. dans un mélange de CH^4O et C^6H^6 , en aig. noires fus. à 180°; une plus longue ébullition (3 à 4 jours) fournit l'*anile de la dianilido-p.-quinone*, $\text{C}^6\text{H}^3(\text{C}^6\text{H}^5\text{NH})^2\text{O} \cdot \text{NC}^6\text{H}^5$, fus. à 195°.

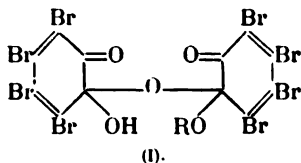
Si, dans la préparation de la tétrachloropyrocatechine, on fait passer un excès de chlore, la liqueur devient rouge, et après sept mois, laisse déposer une substance qui crist. dans l'acide acétique en lamelles jaunes fus. à 146-147°, probablement du *pentachloro-dicéto-tétrahydrobenzène*, $\text{C}^6\text{HCl}^5\text{O}^2$.

L'aldéhyde benzoïque et l'acétone réagissent sur la tétrachloro-o.-benzoquinone de la même façon que sur le dérivé tétrabromé correspondant (*Am. Chem. Journ.*, t. 36, p. 163); le chlore paraît être éliminé plus facilement que le brome.

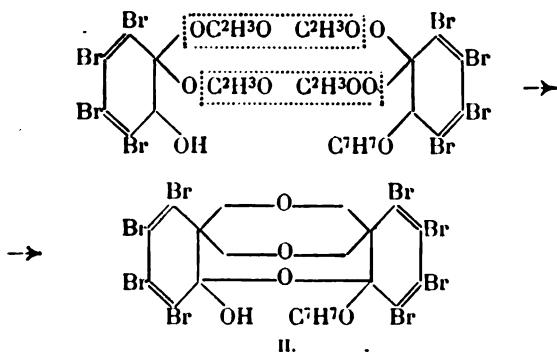
P. CARRÉ.

Sur la constitution des produits d'addition α et β des alcools à la tétrabromo-o.-benzoquinone; G. L. JACKSON et R. D. Mac LAURIN (*Am. chem. Journ.*, t. 37, p. 87-106; 1.1907). — La tétrabromo-o.-benzoquinone fournit avec les alcools deux séries de produits d'addition $(\text{C}^6\text{Br}^4\text{O}^2)^2 \cdot \text{ROH}$. La série α obtenue par addition directe à froid se transforme dans la série β par ébullition avec les alcalis dilués (Jackson et Porter, *Am. chem. Journ.*, t. 35, p. 89). Les auteurs montrent que les transformations de ces composés, ainsi que les analogies qu'ils présentent avec les combinaisons voisines étudiées d'autre part, telles que l'éther formé par condensation de la tétrachloropyrocatechine avec la tétrachloro-o.-

benzoquinone (voir plus haut), s'expliquent mieux avec la formule (I) pour la série α .



Cette formule permet de représenter facilement la transformation du produit d'addition α de l'alcool benzylique, en son isomère β sous l'influence de l'anhydride acétique.



Les produits d'addition de l'alcool méthylique, par exemple, devront donc être nommés : *oxyde-1 de la méthoxy-1-oxy-1'-octobromo-o-quinone* pour le dér. α , et *trioxyde-1.2.2 de la méthoxy-1-oxy-1'-octobromo-o-quinone* pour le dér. β .

L'éther $\text{C}^6\text{Cl}_4\text{O}^2$ - $\text{C}^6\text{Cl}_2\text{O}^2$ est décomposé par la soude aqueuse avec formation de *chloranilate de Na*, $\text{C}^6\text{Cl}_2(\text{ONa})^2\text{O}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ (aig. rouge foncé), ce qui conduit à représenter cet éther par la formule symétrique $\text{C}^6\text{Cl}_4 \langle \text{O}^1 \rangle \text{C}^6\text{Cl}_2 \text{O}_{4,5}^2$. Il a encore été préparé le *chloranilate de K*, $\text{C}^6\text{Cl}_2(\text{OK})^2\text{O}^2, \text{H}^2\text{O}$, aig. rouge pourpre ; le *chloranilate de Ba*, $\text{C}^6\text{Cl}_2\text{O}^2\text{BaO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$, aig. brunes. La solution ammoniacale d'acide chloranilique fournit des précipités bruns avec les sels de Mg, Ag et Sr, blanc avec Sn, jaune avec Cd, vert avec Ni, pourpre pâle avec Co, bleu verdâtre avec Cu, bleu foncé avec Bi. L'éther $\text{C}^6\text{Br}_4\text{O}^2$ - $\text{C}^6\text{Br}_2\text{O}^2$ fournit d'une manière analogue l'acide bromanilique.

Le produit d'addition α de CH^3OH à la tétrabromo-o.-benzoquinone, est transformé par l'action de l'hydroxylamine en son isomère β , crist. dans un mélange de C^6H^6 et CHCl^3 en tables fus.

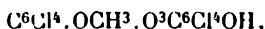
à 261-262°. Le dérivé α sous l'influence de l'anhydride acétique est transformé dans une nouvelle modification, crist. dans un mélange de C^6H^6 et de ligroïne en tables jaunes fus. à 225°, solubles dans les alcalis.

Le produit d'addition α formé par l'eau $(C^6Br^4O^2)^2H^2O$, est transformé par l'anhydride acétique en une variété qui crist. en lamelles blanches fus. à 240°. L'action de la phénylhydrazine sur le dérivé α , $(C^6Br^4O^2)^2CH^3OH$, a fourni deux composés fus. à 155-156° et à 200°; avec le dérivé β , elle a donné trois composés, l'un fus. à 225°, un autre fus. à 162° et un troisième qui ne renferme plus de chlore.

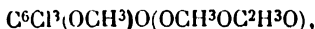
P. CARRÉ.

Quelques dérivés de la tétrachloro-o.-benzoquinone ;
C. L. JACKSON et R. D. Mac LAURIN (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 127-175 ; 8.1907). — Etude des produits d'addition formés par la tétrachloro-o.-benzoquinone avec les alcools. Pour la constitution des composés obtenus, voir le mémoire précédent.

L'action de CH^3OH sur la tétrachloro-o.-benzoquinone a fourni les 6 composés suivants : 1° Le produit d'addition β ou *trioxyde-1.2.2 de la méthoxy-1-oxy-p.-octochloro-o.-quinone*



crist. dans C^6H^6 en lamelles blanches fus. à 157°. 2° Le *monométhylhéli-acétal de la trichloro-3.5.6-méthoxy-4-o.-benzoquinone* $C^6Cl^3(OCH^3)O.(OCH^3.OH)$ crist. dans C^6H^6 en tables rhombiques fus. à 138-140°; traité par HCl dilué, il fournit une substance fus. à 210°, probablement une *diméthoxydichloro-o.-quinone*; avec l'anhydride acétique, il donne le *dérivé acétylé*



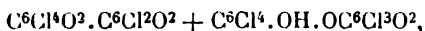
qui crist. dans un mélange de C^6H^6 et de ligroïne en prismes fus. à 149-150°; l'*hydrazone* de ce dérivé acétylé f. à 235°. 3° La *trichloro-3.5.6-oxy-2-paraquinone* $C^6Cl^3.OH.O^2$ crist. dans un mélange de C^6H^6 et $CHCl^3$ en lamelles orangées fus. à 198°; on l'obtient aussi par action de HCl sur l'héli-acétal; son *dérivé acétylé* f. à 127°; réduit par SO^2 , il fournit la *trichloro-3.5.6-acétoxy-2-hydroquinone* $C^6Cl^3(OC^2H^3O)(OH)^2$, fus. à 155°. La réduction de la trichloro-oxy-p.-quinone fournit la *trichloro-3.5.6-oxy-2-hydroquinone*, fus. à 162°. 4° L'acide chloranilique $C^6Cl^3(OH)^2O^2$. 5° Le *méthylhéli-acétal de l'éther dichloropyrocatéchique de la tétrachloro-o.-quinone* $C^6Cl^4O^2.C^6Cl^3O(OCH^3.OH)$ crist. dans l'alcool en aig. jaunes fus. à 198°; SO^2H^2 le transforme en $C^{12}Cl^6O^2$, fus. à 298-300°; son *dérivé acétylé* f. à 215°. L'*éther*

diacétique $C^6Cl^4O^2.C^6Cl^2O^2(C^2H^3O)^2$, f. à 282° . 6° Le *méthylhémi-acétal de l'éther dichloropyrocatéchique de la tétrachloro-o.-quinone* $C^6Cl^4O^2.C^6Cl^2(OCH^3.OH)^2$ crist. dans C^6H^6 , $CHCl^3$ ou l'acétone en lamelles blanches, fus. à 218° ; avec l'anhydride acétique, il donne un dérivé fus. à 200° .

L'alcool éthylique et la tétrachloro-o.-benzoquinone ont fourni les 4 composés suivants : 1° Une substance $C^{28}H^{12}O^{10}H^{12}$, probablement $(C^6Cl^4O^2.C^6Cl^2O^2)(C^2H^5OH)^2$, crist. dans un mélange d'alcool et de C^6H^6 en lamelles jaunes fus. à 210° et qui constitue le prod. princ. de la réact. ; *dérivé acétylé* $C^{28}H^{10}(C^2H^3O)^2Cl^{12}O^{10}$, fus. à 195° . Le composé $C^{28}H^{12}O^{10}H^{12}$ est décomposé par les alcalis avec formation de chloranilate de Na ; avec de la soude très diluée, il paraît aussi se former l'éther $C^6Cl^4O^2.C^6Cl^2(OH)^2$. La réduction du comp. en C^{28} fournit une substance fus. à 247° ; 2° La *trichloro-3.5.6-oxy-2-paraquinone* ; 3° L'*acide chloranilique* ; 4° Une substance fus. à 115° , peut-être de la *trichloropyrocatéchine* $C^6HCl^3(OH)^2$.

Les alcools propylique et iso-amylque ont fourni de l'acide chloranilique et de la trichloroxyparaquinone, fus. à 198° . L'alcool butylique tertiaire fournit le *trioxyde-1.2.2 de la butyloxy-1-oxy-1-octochloro-o.-quinone*, fus. à 250° . — L'alcool benzylique transforme la tétrachloro-o.-benzoquinone en une substance fus. à 215° , probablement l'éther $C^6Cl^4O^2.C^6Cl^2(OH)^2$; réduite par SO^2 , elle fournit la tétrachloropyrocatéchine $C^6Cl^4(OH)^2.H^2O$, f. à $194-195^\circ$.

La tétrachloro-o.-benzoquinone peut cristalliser avec 1 mol. de toluène. Si l'on prolonge l'action du toluène, on obtient le composé $C^{24}HCl^{13}O^8$, fus. à 290° , probablement



et une faible quantité d'une substance brune, fus. à $182-183^\circ$, non déterminée. Avec l'eau, la tétrachloro-o.-benzoquinone fournit le produit d'addition α , ou *oxyde-1 de la dioxy-1.1'-octochloro-o.-quinone* $C^6Cl^4O(OH)(OH)O.O.C^6Cl^4$, crist. dans C^6H^6 en aig. blanches fus. à 172° . Avec l'ac. acét., on obtient l'*oxyde de l'acétoxy-1-oxy-1'-octochloro-o.-quinone* $C^6Cl^4O(OC^2H^3O)(OH)O.O.C^6Cl^4$, crist. dans l'acide acétique en aig. blanches fus. à $250-252^\circ$. Par ébullition avec H^2O , la tétrachloro-o.-benzoquinone est transformée en un éther $C^6Cl^4O^2.C^6Cl^2O^2$, fus. à $298-300^\circ$. P. CARRÉ.

Acides ortho-, méta- et para-iodohippuriques ; T. B. JOHNSON et H. A. MEADE (*Am. Chem. Journ.*, t. 36, p. 294-301 ; 9. 1906). — Ces acides ont été préparés par condensation des chlorures de

benzoyl *o.*, *m.* et *p.*-iodés avec le glyocolle en liqueur alcaline. L'acide méta-iodohippurique a aussi été préparé par l'action de HI sur l'acide *m.*-diazohippurique. Les auteurs décrivent en outre quelques dérivés nouveaux de l'acide dinitro-3.5-benzoïque.

L'acide *ortho*-iodohippurique, $C^6H^4(I)_2(CONH-CH^2CO^2H)_1$, crist. dans l'eau en aig. fus. à 167°; il suffit d'une trace d'impureté pour l'empêcher de cristalliser. — L'*o*-iodobenzoylamino-acétonitrile, $C^6H^4(I)_2(CO-NH-CH^2-CN)_1$, crist. dans l'alcool en prismes fus. à 158°. L'*o*-iodohippurate d'éthyle crist. dans un mélange de benzène et de ligroïne en prismes qui se ramollissent à 70°, et fondent vers 79-80°. — L'acide méta-iodohippurique crist. dans l'eau en lamelles fus. à 155-156°. — L'acide para-iodohippurique crist. dans l'eau en lamelles fus. à 193°. — Le *p*-iodobenzoylamino-acétonitrile crist. dans l'alcool en prismes fus. à 191-192°. Le di-*p*-iodobenzoylamino-acétonitrile, $(C^6H^4I.CO)^2N-CH^2-CN$, se forme à côté du précédent quand on le prépare par l'action du chlorure de *p*-iodobenzoyl sur l'acétonitrile; il cristallise dans l'alcool en prismes fus. à 215-216°. Le *p*-iodohippurate d'éthyle, crist. dans l'alcool en lamelles fus. à 128-129°. — La *p*-iodobenzoylaniline, $C^6H^4(I)_2(CO-NH-C^6H^5)_1$ (aniline + chlorure de *p*-iodobenzoyl), crist. dans l'alcool, fond à 210° avec décomp. — La dinitro-3.5-benzoyl-aniline, $C^6H^3(NO^2)_{3,5}(CONH.C^6H^5)_1$, crist. dans l'alcool en prismes fus. à 234-235°. — La dinitro-3.5-benzoylparatoluidine ne fond pas encore à 280°, elle est insoluble dans les solvants usuels. La dinitro-3.5-benzoylorthotoluidine crist. dans l'alcool, fond à 241-242°. — La dinitro-3.5-benzoylméthylanilidine crist. dans l'alcool en prismes fus. à 155-156°. La dinitro-3.5-benzoyldiphénylamine crist. dans l'alcool en prismes fus. à 180-181°. La dinitro-3.5-benzoyl- α -naphthylamine, insol. dans les solvants usuels, fond à 268°.

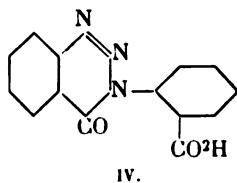
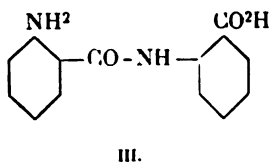
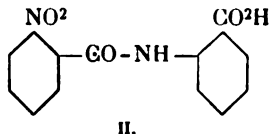
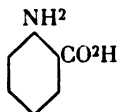
P. CARRÉ.

Sur l'enchainement des amino-acides aromatiques; Hans MEYER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 267-282; 30.2.1907). — La méthode suivie par l'auteur pour l'enchainement des amino-acides est le suivant. L'acide I est traité par le chlorure d'*o*-nitrobenzoyl et donne le composé II. Celui-ci, réduit, donne le composé III qui est de nouveau nitrobenzoylé et ainsi de suite.

L'acide anthranoylanthranilique (III), traité par NO^2H donne un dérivé de la *n*-phénylphène- β -triazone (IV).

Acide anthranoylanthranilique. L'ac. *o*-nitrobenzoylanthranilique (II) f. à 239°; il a été réduit par le chlorure de titane. L'ac. anthranoylanthranilique crist. en aig. incol. f. à 203°; son éther

méthylque crist. en aig. incol., f. à 118°-119°. — *Ac. o-nitrobenzoylanthranoylanthranilique*. Il s'obtient en agitant une sol. aqueuse du sel de lithium de l'ac. anthranoylanthranilique avec une sol. étherée de chlorure d'o-nitrobenzoyle. Cristaux incol., f. à 224°. — *Ac. dianthranoylanthranilique*. Obtenu par réduction du précédent au chlorure de titane. Aig. incol. (acétate d'amyle bouillant) f. à 228° (déc.). — *Ac. o-nitrobenzoyldianthranoylanthranilique*. Poudre blanchâtre microcristalline sans point de fusion défini. — *Ac. trianthranoylanthranilique*. Masse blanche amorphe, se décomposant sans fondre. — *N.-o-carboxyphénylphène- β -triazone* (IV). On l'obtient en traitant le chlorhydrate ou le sulfate d'acide anthranoylanthranilique, en suspension dans un ac. minéral étendu par la quantité calculée de NO^2Na en solution. Cristaux incol. (alcool méthylique) f. à 192° (déc.) sol. dans l'alcool, peu sol. dans le benzène, insol. dans l'eau. La réduction par le chlorure de titane transf. ce corps en ac. benzoylanthranilique. — *Acide o-oxybenzoylanthranilique*. Il se forme quand on chauffe le corps précédent avec SO^4H^2 ou HCl dilués. Aig. incol. f. à 212°; son dérivé acétyl f. à 154°. — La triazone, chauffée avec du β -naphthol et de l'ac. SO^4H^2 dilué donne une matière colorante rouge.



L'acide dianthranoylanthranilique, traité par NO^2H , donne aussi un dérivé triazonique f. à 201°; ce dérivé n'est pas hydrolysé par les acides minéraux.

R. MARQUIS.

Sur la synthèse de l'acide iodogorgoïque; H. L. WHEELER (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 356-358; 9.1907). — L'acide iodogorgoïque, obtenu par Wheeler et Jamieson (*Bull.* (3), t. 34, p. 1548; 1905), est identique à la di-iodotyrosine inactive et non à la *l*-di-iodotyrosine. L'acide iodogorgoïque est facilement transformé en tyrosine par l'acide iodhydrique.

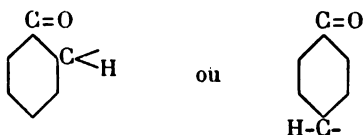
P. CARRÉ.

Sur le processus chimique des synthèses par addition d'acide carbonique ; Karl BRUNNER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 313-331 ; 30.1.1907). — Après avoir fait l'historique de la question, l'auteur montre que l'on peut transformer les phénols en oxyacides en les chauffant, en solution dans la glycérine, avec du bicarbonate de potassium et en faisant passer dans la solution un courant de CO^2 ; 1 p. du phénol est mélangée dans une bouteille de cuivre avec 2 p. de glycérine ($d=1.26$) et 2 p. de CO^2NaH pulvérisé ; la bouteille est fermée par un bouchon que traversent deux tubes, l'un qui amène CO^2 descend jusqu'à la surface du mélange, l'autre sert à l'échappement du gaz et plonge dans du mercure.

Le phénol a donné après 12 h. de réaction à 180° , 50 0/0 d'un mél. d'ac. salicylique et p.-oxybenzoïque. L'o-crésol a donné 35 0/0 d'ac. β -crésotique. La pyrocatéchine fournit 50 0/0 d'un acide non identique avec l'ac. protocatéchique. Avec la résorcine, à 135° , on obtient 40 0/0 d'ac. γ -résorcylique, à 210° on obtient, en outre, l'ac. α -résodicarbonique.

L'hydroquinone fournit de l'ac. oxysalicylique et de l'ac. dioxytéréphthalique identique à celui que l'on peut préparer à partir de l'éther succinylsuccinique. Avec la phloroglucine, la formation d'acide a déjà lieu à la temp. ordinaire.

En ce qui concerne le mécanisme de cette réaction, l'auteur admet : 1° qu'il se fait un groupe COONa ; 2° que le phénol prend, pendant la réaction la forme cétonique :



et que le groupe COONa s'accroche à la valence devenue libre du carbone. Le produit formé reprend ultérieurement la forme phénolique. L'auteur appuie cette manière de voir de quelques arguments pris dans la littérature chimique.

R. MARQUIS.

Sur l'isomérisie des acides éthylcoumarique et éthylcoumarinique ; A. MICHAEL et A. B. LAMB (*Am. Chem. Journ.*, t. 36, p. 552-580 ; 12.1906). — L'acide éthylcoumarique a été transformé en acide éthylcoumarinique par le procédé qui a permis à Liebermann et Scholz (*Bull.* (3), t. 8, p. 950), de transformer l'acide cinnamique en acide allocinnamique. Les acides éthylcoumarique et éthylcoumarinique doivent donc être des stéréoisomères, de même que les acides cinnamiques.

D'après Ebert (*Bull.* (2), t. 40, p. 133 ; 1883) l'acide éthylcoumarinique (fus. à 103°) s'obtient quand on porte à l'ébullition pendant 3 heures la coumarine (1 mol.) avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$ (2 mol.) et $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ (1 mol.) en solution dans l'alcool absolu. Ce mode opératoire fournit toujours, d'après les auteurs, l'*acide éthylcoumarique* (fus. à 133°); l'acide éthylcoumarinique se forme lorsqu'on opère avec l'alcool à 96°. Cette contradiction provient sans doute de ce que l'alcool employé par Ebert n'était pas rigoureusement absolu.

En employant 2 mol. $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$, on obtient un mélange des éthers éthyliques de ces deux acides; ce mélange, saponifié par KOH, fournit les acides correspondants; par ébullition avec HCl dilué (1/2 heure) l'acide fus. à 103° est transformé dans l'isomère fus. à 193°. Ce dernier fournit par éthérification l'*éthylcoumarate d'éthyle*, dist. à 176-176,5 sous 12 mm. et à 173-174° sous 11 mm. L'action du brome sur les acides éthylcoumarique et éthylcoumarinique fournit le même *dérivé bromé* (fus. à 156°) ainsi que l'indique Ebert contradictoirement avec Perkin. Ce dibromure traité par KOH, fournit l'*acide o.-éthoxyphénylpropiolique* qui, purifié par l'intermédiaire de son sel de Ca et crist. dans l'acide acétique, fond à 115°,5-116°. Cet acide par fixation de HBr donne l'*acide éthylbromocoumarique* $\text{C}^{11}\text{H}^{13}\text{O}^3\text{Br}$, crist. dans l'acide acétique ou CCl^4 en aig. fus. à 120°; il se forme en même temps une faible quantité d'un *acide* $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}^3$, fus. à 211-212°,5. L'acide éthylbromocoumarique réduit par la poudre de Zn en solution alcoolique, fournit l'*acide éthylbromocoumarinique* avec un rendement de 80-90 0/0; cet acide a été purifié par cristallisation fractionnée de son sel de Ba.

L'acide éthylcoumarique, traité par le brome en excès, fournit un *acide α - β -dibromo-éthoxydibromophénylpropionique*,



qui crist. dans un mélange de toluène et de ligroïne en tables fus. à 183-184°. L'*acide α - β -dibromo-éthoxybromophénylpropionique*, $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}(\text{OC}^2\text{H}^5)-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CO}^2\text{H}$, obtenu par l'action de 4 atomes de Br sur l'acide éthylcoumarinique en solution chloroformique, crist. dans un mélange d'acétone et de ligroïne en aig. fus. à 182-183°; l'acide éthylcoumarique traité de la même façon par 4 at. de Br, fournit un produit gommeux, incristallisable qui, par ébullition avec la soude, se transforme en *acide o.-éthoxybromophénylpropiolique*, $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}(\text{OC}^2\text{H}^5)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}^2\text{H}$, crist. dans le toluène en aig. fus. à 134-136°. L'*acide α - β -dichloro-éthoxyphényl-*

propionique, $C^3H^4(OC^2H^5)-CHCl-CHCl-CO^2H$, crist. dans la ligroïne et fond à 130-131°.

L'acide éthylcoumarinique est transformé en acide éthylcoumarique par ébullition avec les acides dilués, ou par contact avec une solution d'acide dans CS_2 . Du fait que la coumarine est plus facilement saponifiée par l'éthylate de Na en solution dans l'alcool absolu, que par la soude aqueuse, les auteurs pensent que la coumarine peut être envisagée comme la lactone d'un acide allocoumarique.

P. CARRÉ.

Sur la préparation des dérivés succinique et phtalique de l'aniline; J. B. TINGLE et M. P. CRAM (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 596-604; 6.1907). — L'*anile succinique* $(CH^2CO)^2NC^6H^5$, se prépare avec un rendement presque quantitatif en chauffant, 3 à 4 heures à 140-150°, 40 gr. d'aniline avec 45 gr. d'acide succinique; il est transformé en *acide anilidosuccinique*, lorsqu'on le fait bouillir (10 à 15 min.) avec un léger excès d'eau de chaux. L'*anilide succinique* $(C^6H^5-NH-CO-CH^2)^2$, s'obtient avec un rendement de 24,8 0/0 en chauffant 5 jours à 180°, 50 gr. d'acide anilinosuccinique avec 40 gr. d'aniline.

L'*anile phtalique*, préparé en chauffant 2 jours à l'ébullition 200 gr. d'imide phtalique avec 112 gr. d'aniline et 500 gr. d'acide acétique, f. à 203-206°. L'*acide anilino-phtalique*, s'obtient en laissant en contact 22 min. à la température ordinaire, 10 gr. d'acide phtalique et 14^{gr},6 d'aniline, il fond à 164° en se transformant en anile phtalique. L'*anilide phtalique* ne peut se préparer d'une manière analogue à l'anilide succinique, par suite de la facile transformation de l'acide anilinophtalique en anile; obtenue par condensation de l'aniline et du chlorure de phtalyle, elle fond à 232-233°.

P. CARRÉ.

Sur l'action du sodium et des alcoolates de sodium sur les éthers de l'acide acétique; L. A. HIGLEY (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 293-324; 3.1907). — L'auteur étudie le mécanisme de la réaction du sodium et des alcoolates de Na sur l'éthylacétanilide et sur les éthers acétiques. Les recherches de Geuther et Claisen font penser que l'alcoylation de l'éthylacétanilide par C^2H^5ONa se fait avec formation intermédiaire d'éther acétylacétique. Cette formation d'éther acétylacétique a pu être mise en évidence.

Il discute ensuite les diverses théories proposées pour expliquer la transformation de l'acétate d'éthyle en éther acétylacétique. Il montre que l'interprétation de Michael (*Bull.* (3), t. 34, p. 1466)

doit être rejetée. L'éther acétylacétique s'obtient avec un rendement de 36,1 0/0, quand on laisse 25 jours en contact l'éther acétique et l'alcoolate de Na à la température de 20°.

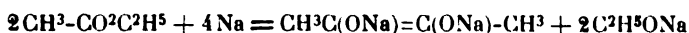
Afin de déterminer si la formation d'hydrocinnamate de benzyle par action de Na sur l'acétate de benzyle se produit avec formation intermédiaire d'un éther acétylacétique, ou par alcoylation directe suivant l'équation :



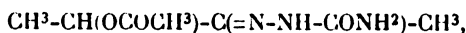
il étudie l'action du benzylate de Na sur l'éthylacétanilide, la formyléthylaniline et l'acétylacétate de benzyle sodé. Il conclut à l'alcoylation directe.

L'auteur étudie aussi la décomposition du benzylate de Na, par la chaleur à 305°; il se forme H, de l'acide benzoïque, du toluène, du dibenzyle, de la benzoïne et de l'alcool benzylique. La formation de ces produits s'explique facilement en admettant avec Nef la dissociation de $C^6H^5.CH^3ONa$ en $C^6H^5CH<$ et NaOH.

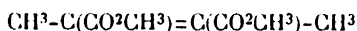
L'action de Na sur l'acétate d'éthyle en solution dans l'éther anhydre doit se passer suivant l'équation :



On trouve bien la quantité théorique de C^2H^5ONa ; mais par l'action des acides dilués ou de CH_3-COCl sur le produit de la réaction, on obtient seulement une faible quantité de *diméthylcétol* (dist. à 48-50° sous 20 mm.) ou de son *dérivé acétylé* (88°-90° sous 30 mm.); ce qui tient sans doute à la facilité avec laquelle le diméthylcétol est polymérisé sous l'influence des alcalis. La *semi-carbazone du diméthylcétolmono-acétylé*,



crist. dans l'eau en aig. fus. à 162°. Parmi les produits de l'action de CH_3COCl sur les dérivés sodés, on isole aussi deux fractions très peu solubles dans l'eau, dist. à 90-100°, et à 110-140° sous 18 mm.; leur décomposition par l'eau à 100°, avec formation d'acide acétique et de diméthylcétol, fait penser qu'elles renferment le *diacétate du diox-β-butylène*,



La phénylhydrazine en solution acétique réagit sur le diméthylcétol, ainsi que sur les fractions précédentes pour donner une *diacétylosazone* fus. à 242°.

P. CARRÉ.

Influence des solvants sur la condensation de Claisen et les réactions catalytiques; emploi de l'éther et des bases tertiaires dans ces réactions et pour la formation du réactif de Grignard; I. B. TUGGLE et E. E. GORSLINE (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 483-494; 5.1907). — Certaines réactions comme la condensation de l'oxalate d'éthyle et du camphre se font aussi facilement en solution dans la ligroïne que dans l'éther. D'autres au contraire, comme la condensation de l'éther phthalique avec le camphre, sont plus lentes au sein de la ligroïne qu'en solution éthérée, et peuvent être accélérées par addition d'un peu d'éther. La réaction peut aussi être accélérée au moyen de pyridine ou de quinoléine, qui sont cependant moins actives que l'éther. Dans le cas où le produit de condensation peut exister sous les formes cétoniques et énoliques, la présence de la pyridine et de la quinoléine favorisent la production du composé cétonique.

De ce que le réactif de Grignard s'obtient aussi en présence d'éther ou d'une base tertiaire, les auteurs concluent à un certain parallélisme entre les réactions de Claisen et de Grignard. Ils trouvent que les interprétations données jusqu'alors de la réaction de Claisen ne sont pas suffisamment fondées et que dans les interprétations nouvelles qui peuvent être données on doit tenir compte de ce parallélisme.

Ils pensent en outre que lors de la formation du réactif de Grignard, en présence d'éther par exemple, l'éther fixe tout d'abord le dérivé halogéné, pour former un produit d'addition $(C^2H^5)_2O \begin{smallmatrix} R \\ \text{Hal} \end{smallmatrix}$ très instable, qui à son tour fixe Mg en donnant $(C^2H^5)_2O \begin{smallmatrix} MgR \\ \text{Hal} \end{smallmatrix}$.

P. CARRÉ.

De l'action des dérivés organo-magnésiens sur les combinaisons non saturées; E. P. KOHLER (*Am. chem. Journ.*, t. 36, p. 177-195; 8.1907). — L'auteur a déjà montré (*Bull.* (4), t. 2, p. 103; 1907) que les dérivés organo-magnésiens réagissent sur les substances qui renferment une double liaison, pour conduire à deux composés racémiques, avec deux carbones asymétriques différemment substitués.

Afin de déterminer le mécanisme de cette réaction il étudie l'action de C^2H^5MgBr sur la benzylidène- et sur l'isobenzylidène-désoxybenzoïne; il se forme le même dérivé magnésien, car les chlorures d'acides donnent avec le magnésien un même dérivé, que l'on parte de la benzylidène- ou de l'isobenzylidène-désoxybenzoïne.

La décomposition par l'eau du dérivé magnésien fournit deux isomères (80 0/0 du produit fondant le plus bas et 20 0/0 du produit fondant le plus haut), tandis que l'hydrolyse des dérivés acylés fournit seulement le dérivé fondant le plus haut ; cette contradiction apparente s'explique facilement par ce fait que l'isomère fondant le plus bas se transforme facilement dans l'isomère à point de fusion plus élevé.

L'explication qui paraît la plus probable est donc que l'action des organo-magnésiens sur les composés non-saturés antérieurement cités, fournit un seul racémique capable de s'isomériser lorsqu'il renferme sur l'un de ses carbones asymétriques un H très mobile.

Au cours de ces recherches l'auteur a en outre réussi à isoler le tétraphénylpropénol sous ses formes érolique et cétonique, et à préparer quelques peroxydes des formes éroliques non saturées.

Partie expérimentale. — L'action de C^6H^5COCl sur le magnésien provenant de $C^6H^5MgBr +$ benzylidène-désoxybenzoïne ou $+ isobenzylidène-désoxybenzoïne$, fournit le *triphénylpenténol benzoylé* $C^6H^5.CH(C^6H^5)-C(C^6H^5)=C.(C^6H^5)-(O.COC^6H^5)$, crist. dans l'alcool absolu en longues aig. fus. à 143° , solubles dans l'acétone et $CHCl_3$; chauffé 40 heures à 150° il ne subit pas de modification; saponifié par KOH ou HCl vers 150° , il fournit seulement l'isomère de la diphénylvalérophénone fondant le plus haut; saponifié par HCl en sol. alcoolique, il fournit, à l'ébullition, 10 0/0 de diphénylvalérophénone fondant le plus bas, et 14 0/0 lorsqu'on opère à froid. — Le *triphénylpenténol acétylé* $C^{15}H^{14}O^2$, crist. dans l'alcool en fines aig. fus. à 120° ; il se comporte à la saponification comme le dérivé benzoylé.

Le triphénylpenténol n'a pu être isolé lors de la décomposition par l'eau du magnésien ($C^6H^5MgBr +$ benzylidène-désoxybenzoïne); il paraît cependant exister en solution, car si l'on reprend par l'éther le produit de la décomposition par l'eau, et qu'on le traite par un courant d'air, on obtient le *peroxyde de triphénylpenténol* $C^6H^5.CH(C^6H^5)-C(C^6H^5)-C(OH).C^6H^5$,

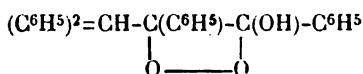


sous deux modifications sté-

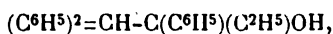
réo-isomériques, l'une se déposant la première de la solution dans la ligroïne, en aiguilles fus. à 166° ; l'autre cristallisant ensuite en prismes fus. à 109° ; ce peroxyde se décompose à 170° en éthyldésoxybenzoïne et acide benzoïque.

L'action de C^6H^5MgBr sur la benzylidène-désoxybenzoïne en solution étherée conduit à la triphénylpropiophénone; en solution

dans la ligroïne on peut isoler après décomposition par HCl à 0°, le *tétraphénylpropénol* $(C^6H^5)^2 : CH.C(C^6H^5)=C(OH).C^6H^5$, crist. en aig. incolores qui fondent vraisemblablement entre 95 et 100°; le point de fusion n'a pu être déterminé exactement, car ce composé se transforme en son isomère cétonique au-dessous de son point de fusion. Il est très sensible à l'oxygène, qu'il fixe pour donner le *peroxyde du tétraphénylpropénol*



prismes fus. à 127°, décomp. à une température plus élevée en diphenylacétophénone et acide benzoïque. — L'action de C^2H^5MgBr sur la diphenylacétophénone fournit l'alcool

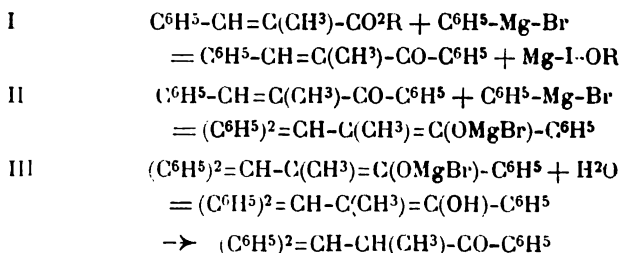


crist. dans CH^4O en aig. fus. à 91°.

Contrairement aux résultats obtenus par Delacre (*Bull.* (3), t. 13, p. 859), l'auteur a pu préparer l'*oxime de la diphenylacétophénone* $C^{20}H^{17}ON$, crist. dans l'acétone en tables fus. à 182°. — La *bromo-triphenylpropiophénone* $(C^6H^5)^3:CH.CBr(C^6H^5).CO.C^6H^5$, obtenue en faisant réagir Br sur le dérivé magnésien du tétraphénylpropénol, crist. dans un mélange d'alcool et de $CHCl^3$ en prismes fus. à 124°; par perte d'HBr il donne une nouvelle cétone non saturée dont l'étude est poursuivie.

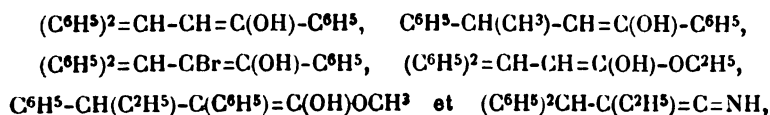
P. CARRÉ.

Action des dérivés organo-magnésiens sur les combinaisons non saturées; E. P. KOHLER (*Am. chem. Journ.*, t. 36, p. 529-538; 11.1906). — L'action des dérivés organo-magnésiens sur l'éther de l'acide α -méthylcinnamique se passe conformément aux réactions :

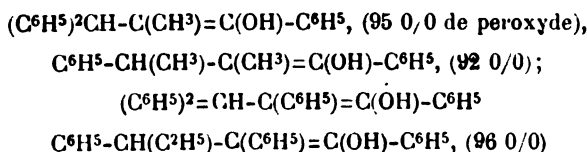


L'auteur pense que la réaction de CH^3MgI sur le méthylacrylate d'éthyle de Blaise et Courtot (*Bull.* (3), t. 33, p. 304) doit s'inter-

prêter d'une manière analogue. La formation intermédiaire d'alcool tertiaire non saturé est démontrée par l'action de l'oxygène, qui fournit un peroxyde caractéristique du groupement $=C=C(OH)-$. Ces réactions sont influencées par la présence et la nature du groupement substitué en α . La réaction I se passe avec un rendement de 96 0/0; ce rendement devient 50 0/0 avec $C^6H^5-CH=CH-CO^2R$; 30 0/0 avec $C^6H^5-CH=CH-CO^2R$, nul avec $C^6H^5-CH=C(C^6H^5)-CO^2R$ et $C^6H^5-CH=C(CN)CO^2R$; ces rendements deviennent encore différents si l'on remplace C^6H^5MgBr par CH^3MgI . On ne peut obtenir de peroxydes dans le cas des composés :

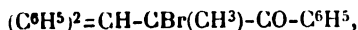


sans doute par suite d'une transposition beaucoup plus rapide dans la forme cétonique que dans le cas des composés :

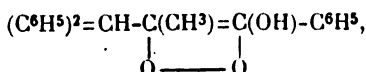


qui fournissent des peroxydes avec des rendements de 92 à 96 0/0.

L' α -méthylcinnamate de méthyle réagit sur une quantité équimoléculaire de C^6H^5MgBr pour donner de la *benzylidènepropionophénone*, à côté d'une faible quantité de *diphénylpropionophénone*, fus. à 102° ; ce qui démontre la réaction I. La réaction d'une seconde molécule de C^6H^5MgBr conduit à la *diphénylbutyrophénone*. Cette dernière provient bien de l'addition en 1.4 de C^6H^5MgBr à la benzylidène-propionophénone, car le magnésien, traité par C^6H^5COCl , fournit le *benzoate du triphénylméthylpropénol* $(C^6H^5)^2:CH-C(CH^3)=C(C^6H^5)(O-COC^6H^5)$, crist. dans un mélange d'alcool et de $CHCl^3$ en aig. fus. à 122° ; saponifié par KOH , il fournit la diphénylbutyrophénone. L'action du brome sur le même magnésien donne la *bromo-diphénylbutyrophénone*,

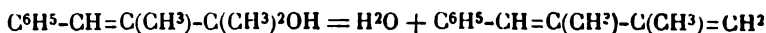


crist. dans un mélange d'éther et de ligroïne en tables fus. à 93° . Le peroxyde du triphénylméthylpropénol,



crist. dans un mélange d'éther et de ligroïne en aig. fus. à 127°, solubles dans les solvants usuels, sauf la ligroïne ; il est décomposé par la chaleur en acide benzoïque et *tétraphényléthane* (fus. à 208-210°) ; décomposé à froid par la potasse diluée, il fournit l'*α-xy-diphénylbutyrophénone*, $(C^6H^5)_2 : CH-C(CH_3)(OH)-CO-C^6H^5$, crist. dans un mélange d'acétone et d'alcool en tables fus. à 188°, sol. dans $CHCl_3$, peu sol. dans l'éther et dans l'alcool ; celle-ci se forme aussi quand on traite l'*α-bromodiphénylbutyrophénone* par la potasse diluée, à froid.

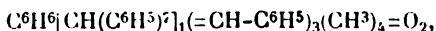
Quand on fait réagir CH_3MgI sur l'*α-méthylcinnamate de méthyle*, il entre toujours en réaction 2 mol. CH_3MgI pour 1 mol. d'éther cinnamique, même lorsque ce dernier est en excès. Le produit principal de la réaction est une huile qui, par distillation dans le vide, perd de l'eau à 150° et fournit le *phénylméthylbutadiène*, dist. à 165° sous 30 mm. ; ce carbure prend naissance d'après l'équation :



P. CARRÉ.

Action des dérivés organo-magnésiens sur les composés non saturés ; E. P. KOHLER (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 369-392 ; 3.1907). — La réaction des organo-magnésiens sur les cétones cycliques non saturées est analogue à celle que l'on observe avec les cétones linéaires non saturées. Les recherches de l'auteur ont porté sur trois sortes de cétones cycliques, celles qui possèdent une chaîne latérale non saturée, celles qui possèdent un noyau cyclique non saturé, et enfin celles qui possèdent deux liaisons éthyléniques, l'une dans le noyau, l'autre dans la chaîne latérale.

1° *Dibenzylidène-1.3-méthyl-4-cyclohexanone-2* + C^6H_5MgBr . — Cette réaction fournit deux cétones isomères,



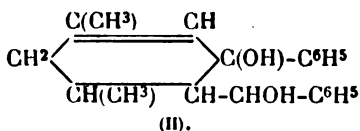
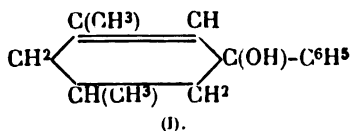
qui ont été séparées par cristallisation fract. dans un mélange de $CHCl_3$ et d'alcool absolu ; la moins soluble forme des aig. fus. à 192° ; la plus soluble fond à 132° (les eaux-mères abandonnent une troisième substance fus. à 154-156°). L'action de l'oxygène sur la solution étherée qui provient de la décomposition du magnésien par HCl dilué à 0° fournit un mélange de deux *peroxydes*, $C^{27}H^{26}O_3$, qui peuvent être séparés par précipitation fractionnée de leur solution chloroformique au moyen de ligroïne ; ces peroxydes crist. en aig. incolores fus. à 176° et à 142°. — Les deux cétones précé-

dentes, traitées par C^6H^5MgBr , fournissent la *tétraphényltriméthylcyclohexanone*, $C^6H^7[CH(C^6H^5)_3]_{1,3}(CH^3)_4O_2$, sous deux formes stéréo-isomères, l'une crist. dans C^6H^6 en aig. fus. à 282° , insol. dans l'alcool, l'autre crist. dans l'alcool absolu en aig. fus. à 190° .

2° *Benzylidène-dicétohydrindène* + C^6H^5MgBr . — Cette réaction fournit une *phényldi-indénone* $C^6H^4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{CO} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}(C^6H^5) \end{array} C^6H^4$,

crist. dans l'alcool absolu en lamelles jaunes fus. 162° , sol. dans $CHCl_3$, l'acétone et l'éther acétique. Oxydée par MnO^4K , elle donne un *acide*, $C^6H^4(CO^2H)_1-CO_2-C^6H^4-[CH(C^6H^5)-CO^2H]_1$, crist. dans un mélange d'éther et de ligroïne en aig. incolores fus. à $131-133^\circ$.

3° *Diméthylcyclohexénone* et *benzylidènediméthylcyclohexénone* + C^6H^5MgBr . — La diméthylcyclohexénone a donné le *phényldiméthylcyclohexénol*, (I)



crist. dans un mélange d'éther et de ligroïne en tables incolores fus. à 111° , sol. dans les solvants usuels; elle s'unit au Br et réduit MnO^4K à la température ordinaire. — La benzylidènediméthylcyclohexénone fournit une combinaison $C^{21}H^{24}O^2$, crist. dans l'éther en tables fus. à 106° , sol. dans les solvants usuels; sa constitution probable est représentée par la formule II; elle renferme 1 mol. d'eau de plus que le composé $C^{21}H^{22}O$ attendu.

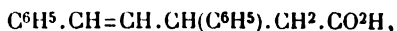
Diphénylcyclohexénone + C^6H^5MgBr (en collaboration avec M. V. DOVER). — La diphénylcyclohexénone a été préparée par la méthode de Knœvenagel et Schmidt (*Bull.* (3), t. 12, p. 1380; 1894) légèrement modifiée. Les auteurs ont trouvé que la condensation de la benzylidène-acétophénone et de l'éther acétylacétique à basse température sous l'influence d'une petite quantité de C^2H^5ONa (au lieu d'une mol.), se fait aussi bien que sous l'action de la diéthylamine. Le produit d'addition obtenu, $C^{21}H^{22}O^4$, est différent de celui de Knœvenagel; il crist. dans l'alcool en aig. fus. à 168° ; lorsqu'on emploie la diéthylamine comme agent de condensation, on obtient le produit de Knœvenagel fus. à 121° . Ces deux composés, chauffés avec C^2H^5ONa , fournissent le même diphénylcyclohexénone-carbonate d'éthyle fus. à 111° . La saponification de cet éther fournit la *diphénylcyclohexénone* pure; crist. dans l'al-

cool, elle fond à 83° (Knœvenagel donne $70-72^{\circ}$). *Oxime* fus. à $163-164^{\circ}$.

L'action de C^6H^5MgBr conduit au *triphényl-1.3.5-dihydro-3.4-benzène*, $C^6H^5(C^6H^5)_{1.3.5}$, crist. dans l'alcool en aig. incol. fus. à 111° ; ce carbure provient de la déshydratation de l'alcool tertiaire attendu; oxydé par MnO^4K , il fournit le *triphényl-1.3.5-benzène*, crist. dans $CHCl^3$, fus. à 172° . — L'action de C^2H^5MgBr conduit aux composés suivants: 1° l'*éthylidène-5-diphényl-1.3-tétrahydro-1.2.5.6-benzène*, $C^6H^6(C^6H^5)_{1.3.5}^2$ ($:CH.CH^3$)₅, dist. à 152° sous 22 mm.; oxydé par Mn^4OK , il fournit l'*acide β-phényl-γ-benzoylbutyrique*, $C^{18}H^{18}O^3$, fus. à $155-157^{\circ}$, *éther méthylique*, fus. à 94° ; 2° l'*éthyl-1-diphényl-1.5-cyclohexanone-3*, $C^6H^7(C^2H^5)(C^6H^5)_2O$, dist. à 170° sous 24 mm. Le *peroxyde de l'éthyl-1-diphényl-1.5-cyclohexénol-3*, $C^{20}H^{22}O^3$, obtenu par fixation de O sur le produit brut de la réaction additionné de HCl dilué à 0° , crist. dans un mélange d'éther et $CHCl^3$ en prismes fus. à $269-270^{\circ}$ (décomp.). On obtient ces deux composés (carbure et cétone) lorsqu'on fait réagir sur la diphénylcyclohexénone un excès de C^2H^5MgBr ; lorsqu'on emploie des quantités équimoléculaires, on obtient la même quantité de carbure et un produit crist. dans $CHCl^3$ en aig. fus. à 256° , de formule $C^{38}H^{38}O^3$; il ne se forme plus de cétone. P. CARRÉ.

De l'action des dérivés organo-magnésiens sur les éthers cinnamylidéniques; M. REIMER (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 227-237; 8.1907). — Le cinnamylidènemalonate de méthyle fournit avec les dérivés organo-magnésiens des produits d'addition en 1.4.

L'action de C^6H^5MgBr conduit au *β-phényl-γ-benzylidène-éthylmalonate de méthyle* $C^6H^5-CH=CH-CH(C^6H^5)CH-(CO^2CH^3)^2$, crist. dans l'alcool en prismes fus. à 94° , sol. dans l'éther, $CHCl^3$, l'acétone, peu soluble dans l'eau et dans la ligroïne. L'*acide β-phényl-γ-benzylidène-éthylmalonique* crist. dans l'eau en aig. blanches fus. à 166° avec décomp., sol. dans l'alcool, l'éther, l'eau bouillante; *sel de K*, $C^{18}H^{14}O^4K^2.H^2O$, crist. en aiguilles. La constitution de cet acide résulte de ce que, par oxyd., il donne de l'ac. benzoïque et un ac. phénylcarboxysuccinique $C^6H^5.CH(CO^2H).CH(CO^2H)^2$, qui se décompose à 180° en CO^2 et acide phénylsuccinique. L'*acide β-phényl-γ-benzylidène-éthylmalonique*, chauffé à 175° , perd CO^2 et fournit l'*acide β-phényl-γ-benzylidènobutyrique*



crist. dans l'alcool à 50 0/0 en aig. fus. à 118° , sol. dans l'éther, $CHCl^3$, l'alcool chaud, très peu sol. dans l'eau froide.

L'action de CH_3MgI conduit au β -méthyl- γ -benzylidène-éthylmalonate de méthyle, huile épaisse, jaune paille distillant à 210° sous 30 mm. L'acide β -méthyl- γ -benzylidène-éthylmalonique crist. dans un mélange d'éther et de ligroïne en aig. fus. à 120-121°, très solubles dans l'eau chaude. Oxydé par MnO_4K , il fournit de l'acide benzoïque et de l'acide méthylcarboxysuccinique, caractérisé par sa décomposition en CO_2 et anhydride méthylsuccinique. L'acide β -méthyl- γ -benzylidène-butyrique crist. dans la ligroïne en aig. fus. à 51-52°.

Le chlorure de benzylidène fournit avec le cinnamylidènemalonate d'éthyle des produits d'addition qui n'ont pu être purifiés ; l'oxydation de ces substances montre que l'addition a dû se faire en 1.4.

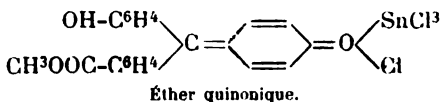
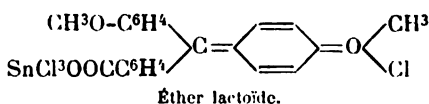
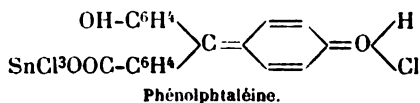
P. CARRÉ.

Sur l'halochromie de la phénolphtaléine et de ses éthers ; Kurt H. MEYER et A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3479-3488; 28.9.1907). — Tandis que l'action des alcalis sur la phénolphtaléine a fait l'objet d'un grand nombre de travaux, on ne s'est pas préoccupé beaucoup des sels qu'elle donne avec les acides. Le présent travail se rapporte aux propriétés basiques de la phénolphtaléine et de ses éthers lactoniques et quinoniques.

La phénolphtaléine traitée par HCl sec vers — 30° devient rouge et absorbe à peu près 1 à 2 mol. d'acide qu'elle perd à la temp. ordin. La phtaléine forme des produits d'addition avec certains sels métalliques comme, par ex., le chlorure d'aluminium et le chlorure d'étain; ce sont des poudres amorphes rouges. L'éther diméthylque lactonique se combine également à ces sels pour donner des composés colorés. L'éther méthylque quinonique a été entrevu par Green et King (*V. Bull.* (4), t. 2, p. 281; 1907); on peut le préparer de la manière suivante : on fait bouillir 20 gr. de phénolphtaléine avec 40 gr. de sulfate de méthyle et quand tout s'est dissous, on verse le liquide refroidi dans 300 cc. de soude mélangée à de la glace; on agite plus. fois avec du chloroforme pour enlever le sulfate de méthyle. On rajoute 200 cc. de chloroforme, puis de l'ac. acétique à 30 0/0 jusqu'à ce que la couleur vire au jaune. La sol. chlorof. rouge intense est décantée, séchée et évaporée; il se dépose de la phtaléine et les eaux-mères sont additionnées de ligroïne qui ppte l'éther quinonique en flocons rouges. Cet éther n'est pas pur et renf. toujours de la phtaléine; sa richesse max. a été de 90 0/0. C'est une poudre amorphe f. vers 127-130°. L'éther ainsi préparé est l'éther méthylque de l'acide benzaurine-carbonique. La sol. de l'éther dans le chlorof.

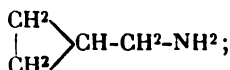
devient rouge foncé par l'add. de HCl gazeux. Les combinaisons doubles avec le chlorure d'aluminium et le chlorure d'étain sont colorées.

Les combinaisons doubles de la phénolphthaléine et de ses éthers lactoniques et quinoniques présentent des spectres d'absorption analogues. Les auteurs en concluent que toutes les combinaisons acides de la phénolphthaléine ont des formules quinoniques. Par exemple, les combinaisons avec le chlorure d'étain seront :



A. WABL.

Sur l'extension du noyau chez les amines cycliques à chaîne latérale $\text{CH}^2\text{-NH}^2$. Sur l'alcool dérivé de l'amine



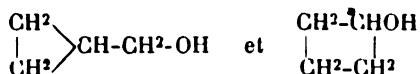
N. J. DEMJANOW (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4393-4397; 9.11.1907). — L'auteur a déjà montré, dans une série de mémoires (v. *Bull.* 31, t. 30, p. 1256), que l'action de l'acide nitreux sur les amines possédant la chaîne $\text{CH}^2\text{-NH}^2$ est accompagnée d'une isomérisation qui se traduit par l'entrée d'un nouvel atome de C dans le noyau.

La réact. de l'ac. nitreux sur l'amine $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{CH-CH}^2\text{-NH}^2$ a été

étudiée par Dølle (*Acad. roy. Belg.*, 1902, p. 36), qui obtint un alcool $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}$ auquel il attribua une constitution normale. Cet alcool est un liq., éb. 122-124°, dont le phényluréthane crist. en prismes brillants très sol. dans l'alcool et l'éther; différentes fractions examinées fondent de 78° jusque 112-113°, ce qui indique un mélange. L'alcool oxydé par l'ac. chromique fournit un mélange de produits éb. 87-110°. La portion principale éb. 99-101° est une *aldéhyde* $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}$ qui fournit, par oxydation au moyen d'oxyde d'argent, le sel d'argent de l'acide triméthylène-carbonique.

Cette aldéhyde est donc l'ald. cyclopropane-carbonique. Ce n'est cependant pas l'unique produit de l'oxydation ; en prépar. la semicarbazone, on constate qu'il s'en forme deux, l'une crist. en prismes aplatis f. à 125-126°, l'autre f. à 202°,5. La première est identique avec la semicarbazone de l'ald. précédente ; l'autre est ident. avec celle du *cétotétraméthylène* (ou cyclobutanone).

La réaction de l'acide nitreux sur l'amine fournit donc 2 alcools :



A. WAHL.

Contribution à l'étude de la série du cyclobutane ; R. WILLSTAETTER et J. BRUCE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3979-3999 ; 26.10.1907). — *Cyclobutène* C_4H_6 . A été obtenu en traitant l'iodure de cyclobutyltriméthylammonium par l'oxyde d'argent et distillant l'hydrate d'ammonium. Le produit renferme du butadiène ; pour le purif., il faut le transformer en bromure et traiter le mélange des bromures par la méthyl- ou la diméthylamine en sol. benzénique. Le *dibromure* ainsi obtenu bout à 62° sous 13 mm. ; réduit par le zinc en poudre en sol. alcoolique, il fournit env. 2 litres de gaz qui a été liquéfié ; son point d'ébull. est de 1°,5 à 2°. Cet hydrocarbure a une faible odeur ; il est sol. dans l'acétone et est fortement absorbé par le caoutchouc.

Butadiène. On neutralise l'ac. phosphorique par 2 mol. de cyclobutylamine et on évapore. Le *phosphate* $\text{C}_4\text{H}_7\text{.NH}_2\text{.H}_3\text{PO}_4$ crist. en prismes f. à 177-179°. Quand on le chauffe, il se transf. en hydrocarbure dont on a préparé le dibromure. Il se forme les deux tétrabromures du butadiène ; l'un f. à 118°, l'autre f. à 40-41° ; ils sont stéréoisomères.

Cyclobutane. Le cyclobutène, hydrogéné par la méth. Sabatier et Senderens à 180°, fournit un mélange de cyclobutane et de butane. Au contraire, hydrogéné à 100°, il donne le cyclobutane à peu près pur. Le cyclobutane bout à 11-12° ; il reste liquide à -80°. $D_4^{20} = 0.703$, $n_D^{20} = 1.37520$. Ref. mol. 18.22, calculé 18.41 ; il possède une faible odeur et brûle avec une flamme éclairante. Lorsque la réduction du cyclobutane s'effectue à 200°, il est transformé quantitativement en *butane*, éb. -4°-1°,5.

Dérivés du cyclobutène. Le cyclobutène fixe Cl en sol. dans le sulfure de carbone ; le *chlorure* $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ est un liq. incol., éb. 133°,5-134°,5. $D_4^{20} = 1.235$. L'iode réagit plus lentement que le chlore : l'*iodure* obtenu crist. en tablettes rhomboédriques f. à 48°, il est volatil à la temp. ordin. et possède une odeur camphrée.

En faisant agir sur le chlorure 2 mol. de brome en prés. d'une trace de fer, il y a substitution partielle de Br à Cl et addition de brome; il se fait un mélange de dibromodichlorobutane, de dichlorotribromobutane, de tétrabromodichlorobutane. Le bromure de cyclobutène fixe le brome en prés. d'une trace de fer en poudre et on obtient un liq. éb. 138-145° sous 10 mm., qui contient surtout du tétrabromobutane.

Le *tétrabromobutane* est un liquide incolore à odeur agréable. $D_4^0 = 2.562$. Traité par la potasse alcool., il perd 2HBr et fournit le bromure $C^4H^4Br^2$, éb. 47-48° sous 14 mm. $D_4^0 = 1.99$.

Afin de comparer le bromure précédent au *bromobutadiène* C^4H^3Br encore inconnu, celui-ci a été préparé. On l'obtient en traitant le dibromure de butadiène par KOH pulvérulente à 75°; il bout à 92-94°. $D_4^0 = 1.416$. Sa constit. est $CHBr=CH-CH=CH^2$.

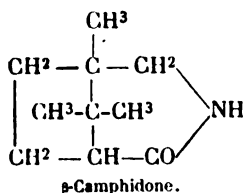
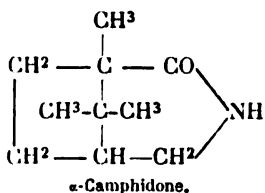
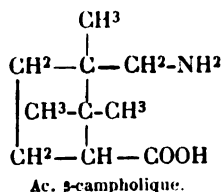
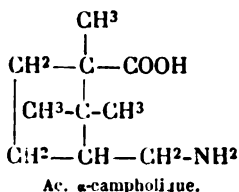
Il fixe Br^4 pour donner le *pentabromo-1.1.2.3.4-butane*; c'est une huile à odeur piquante sol. dans l'alcool, éb. 165-170° sous 10 mm. $D_4^0 = 2.78$. Par cristallisation, on peut le séparer en deux isomères, l'un crist. en longs prismes f. à 108°, l'autre en tablettes rhomboédriques f. à 57-58°.

Dérivés de substitution du cyclobutane. — Le *dibromo-1.1-cyclobutane* se prép. par fixation de HBr sur le bromocyclobutène en sol. acétique; c'est un liq. éb. 157-158°. $D_4^0 = 1.960$. — *Tri-bromo-1.1.2-cyclobutane*. Par l'addition de Br^2 au Δ^1 -bromocyclobutène en sol. chloroformique, éb. 109-110° sous 19-20 mm. $D_4^0 = 2.374$. — Δ^1 -*Dibromo-1.2-cyclobutène*. Se forme en enlevant HBr au dérivé précédent au moyen de potasse méthylalcoolique à froid. Liq. éb. 155-156°. $D_4^0 = 2.036$. Il se polymérise rapidement en donnant une masse blanche pouvant être difficilement recrist. dans la benzine. L'oxydation du dibromocyclobutène par $KMnO^4$ en milieu alcool. ne fournit pas de glycol, mais seulement de l'acide succinique. — *Tétrabromo-1.1.2.2-cyclobutane*. S'obtient en fixant Br^2 sur le dibromocyclobutène en milieu chloroformique; il crist. en tablettes rhomboédriques f. à 126°. Quand on dissout ce tétrabromure dans le brome en prés. d'un peu de fer, il y a substitution de brome à 1 at. d'hydrogène et formation de *pentabromo-1.1.2.2.3-cyclobutane*. Il bout entre 175 et 185° sous 19 mm.; c'est une huile incol. à odeur de térébenthine. $D_4^{20} = 2.88$. — *Hexabromo-1.1.2.2.3.4-cyclobutane*. Se forme quand on fait agir le brome à haute temp. sur le tétrabromocyclobutane, ou quand l'action a lieu vers 50-80° en présence de fer. Tablettes rhombiques f. à 186°, 5, peu sol. dans l'alcool, l'éther,

l'éther de pétrole, facilement sol. dans le benzène, le chloroforme, l'acétone.

A. WAHL.

Sur les deux acides aminocampholiques ; A. RUPE et SPLITT-GERBER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4311-4319 ; 9.11.1905). — *Acide α -aminocampholique*. On l'obtient à partir du nitrile camphorique (acide cyanocamphorique), qui a été préparé par l'action du perchlorure de phosphore sur l'isonitrosocamphre d'après Oddo et Leonardi. La réduction du nitrile par l'alcool et le sodium est assez laborieuse ; pour isoler l'acide α -aminocampholique à l'état pur, on le transf. en son sel de Cu que l'on déc. ensuite par H^2S . Le *chlorhydrate* de l'acide crist. et f. à 247-248°. D'après Oddo et Leonardi, ce sel f. à 268-270°. Son *chloroplatinate* crist. en feuillets rouges. Quand on chauffe le chlorhydr. dans un tube à essai vers 260-270°, il se sublime de la *camphidone* f. à 230-231°, dont le picrate f. à 190-192°.



Chlorhydrate de l'acide β -aminocampholique. L'acide β -camphorique, traité par le chlorure d'acétyle à la temp. ordinaire, se transf. en nitrile f. à 109-110° (Hoogewerff et van Dorp). Celui-ci, réduit par le sodium et l'alcool, fournit l'acide aminé. Le chlorhydrate forme une poudre blanche cristalline fus. à 215-220°, sol. dans l'eau, insol. dans l'éther, le benzène. Si l'on ajoute du sulfite de Na solide à la sol. du chlorhydrate, il se pptte un composé blanc qui n'est pas l'acide libre, mais son produit de déshydratation, la *β -camphidone*. Elle s'obtient encore en chauffant le sel au-dessus de son p. de fus. Son *picrate* f. à 135-136°.

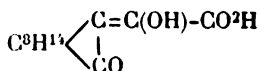
L'acide β -aminocampholique donne une *urée* crist. en prismes f. à 203-204°. Si l'on traite l'acide aminocampholique par l'acide

nitreux, il se forme l'acide oxycampholique corresp. qui a été caractérisé par son *sel de baryum*. En déc. ce sel par HCl, il se forme une huile, éb. 121-122° sous 12 mm., qui est la lactone ou β -campholide.

L'isomérisie des deux séries de composés α et β est représentée par les formules ci-dessus.

Déjà en 1892, Tafel et v. Eckenstein avaient montré que la réduct. électrolytique de la camphorimide fournit deux camphidones α et β (v. *Bull.* (3), t. 28, p. 548; 1902). A. WAHL.

De l'action des amines sur l'acide camphoroxalique ; J. E. TINGLE et Ch. J. ROBINSON (*Am. Chem. Journ.*, t. 36, p. 223-290; 9.1906). — Il résulte de cette étude que l'acide camphoroxalique doit être représenté par la formule :

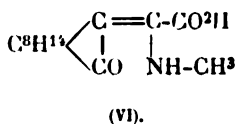
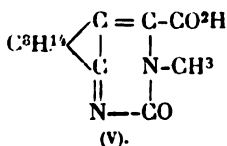
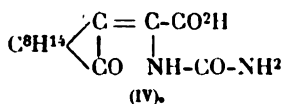
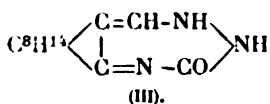
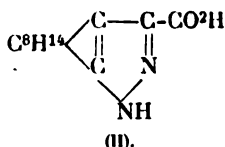
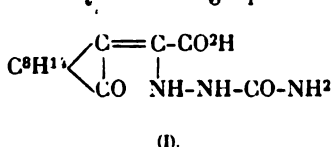


L'action de la semicarbazide sur l'acide camphoroxalique fournit un seul dérivé et non deux isomères ainsi qu'il avait été dit (*Bull.* (3), t. 36, p. 1141; 1906). Ce dérivé est nommé par les auteurs *acide carbamylcamphoformène-aminocarbonique* (I); il fond vers 200°,5. — Quand la semicarbazide réagit sur l'acide camphoroxalique à 125° sous pression, il se forme de l'*hydrazodicarbonamide* et de l'*acide camphylpyrazolcarbonique* (II), crist. dans l'acétone en prismes épais fus. à 255-258°; soluble dans l'alcool, les alcalis et les acides; il se forme aussi de la *camphyl-céto-3-heptatriazine-1.2.4* (III), crist. dans l'alcool en petits prismes jaunes fus. à 305-306°; peu solubles dans l'acétone, l'éther et C^6H^6 .

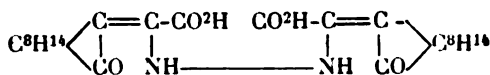
Ces réactions s'expliquent par la décomposition de la semicarbazide en hydrazodicarbonamide et hydrazine, sous l'action de la chaleur, l'hydrazine réagissant sur l'acide camphoroxalique pour donner l'acide camphylpyrazolcarbonique; la camphylcétoheptatriazine proviendrait de la décomposition de l'acide carbamylcamphoformène-aminocarbonique, avec départ de CO^2 et H^2O . Le *camphylpyrazolcarbonate d'éthyle*, $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{O}^2\text{N}^2$, crist. dans la ligroïne en tables monocliniques fus. à 91-92°; son *chlorhydrate* se ramollit à 151° et fond à 156°.

L'urée se condense avec l'acide camphoroxalique pour donner l'acide *formamidylcamphoformène-aminocarbonique* (IV), masse amorphe fus. à 192-194° en se décomp.; soluble dans les alcools méthyl. et éthyl.; peu sol. dans l'acétone, l'éther, insol. dans C^6H^6 .

Avec la *méthylurée*, on obtient l'*acide méthyl-1-céto-2-camphyl-métadiazine-4.5-carbonique-6* (V), crist. dans l'éther acétique en prismes jaunes fus. à 154°, sol. dans l'acétone, l'éther, CHCl_3 , C_6H_6 , dans les alcalis ; cette réaction met en évidence la présence d'une double liaison dans la molécule de l'acide camphoroxalique. — La *diméthylurée sym.* fournit une faible quantité d'une substance fus. à 104-105° et de l'*acide méthylcamphoformène-aminocarbo-nique* (VI), crist. dans la ligroïne en aig. fus. à 77-78°. La *diméthylurée dissym.* ne réagit pas.



L'*hydrazine* libre réagit sur la solution de l'acide camphoroxalique dans CH_4O , à la température ordinaire, pour former : du *camphoroxalate d'hydrazine*, commençant à se décomp. à 186° ; de l'*acide bis-camphoformène-aminocarbo-nique*,



crist. dans CH_3OH avec 2 mol. CH_3OH , qu'il perd à 100°, se décomp. sans fondre à 150-155°, très soluble dans l'alcool, l'éther, CHCl_3 , C_6H_6 , et de l'*acide camphylpyrazolcarbonique*. Ce dernier, chauffé à 231°, perd CO_2 et fournit une substance qui se colore en brun à 275°, sans fondre encore à 288°, peut-être du camphylpyrazol. L'acide bis-camphoformène-aminocarbo-nique, chauffé 15 min. à 150-155°, fournit 3 combinaisons : 2 *acides isomères*, $\text{C}^{24}\text{H}^{30}\text{O}^5\text{N}^2$, dont l'un, insol. dans C_6H_6 , crist. dans l'éther acétique en aig. jaune clair fus. à 222-223° ; l'autre, soluble dans C_6H_6 , forme des crist. jaune foncé fus. à 232° ; une *combinaison*, $\text{C}^{24}\text{H}^{30}\text{O}^5\text{N}^2$, crist. dans l'éther acétique en prismes jaune clair fus. à 221° ; la constitution de ces substances est incertaine.

La *phénylhydrazine* forme avec l'acide camphoroxalique un produit d'addition, $\text{C}^8\text{H}^{14} \begin{array}{l} \text{CH-C(OH)-CO}^2\text{H} \\ \text{CO NH-NH-C}^6\text{H}^5 \end{array}$, crist. dans CHCl^3 en fines aig. fus. à 120° . Par ébullition de sa solution alcoolique ou par fusion, il perd $2\text{H}^2\text{O}$ et fournit l'*acide camphylphénylpyrazolcarbonique* de Tingle (*Bull.* (3), t. 20, p. 572; 1898), fus. à 195° , crist. dans l'alcool avec 1 mol. $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$.

La *p.-bromophénylhydrazine* forme : un produit d'addition, $\text{C}^{18}\text{H}^{23}\text{O}^4\text{N}^2\text{Br}$, crist. dans l'alcool en aig. fus. à 149° en se décomposant, et une substance $\text{C}^{18}\text{H}^{21}\text{O}^3\text{N}^2\text{Br}$, crist. dans l'alcool en cristaux orthorhombiques fus. à 172° , en se décomposant. Ces deux substances fournissent par fusion l'*acide camphyl-p-bromophénylpyrazolcarbonique*, $\text{C}^{18}\text{H}^{19}\text{O}^2\text{N}^2\text{Br}$, crist. dans l'alcool ou C^6H^6 en aig. fus. à 215° , solubles dans l'éther, l'acétone, CHCl^3 ; *éther éthylique*, $\text{C}^{20}\text{H}^{23}\text{O}^2\text{N}^2\text{Br}$, crist. dans l'acétone en crist. tricliniques, fus. à 107° , insolubles dans les alcalis.

L'acide camphoroxalique, chauffé à $135-140^\circ$ avec SO^4H^2 au 1/3, fournit une substance dont la composition correspond à celle de l'acide camphoroxalique + $2\text{H}^2\text{O}$; cristallisée dans un mélange de CHCl^3 et de ligroïne, elle fond à 92° . Elle donne avec FeCl^3 une coloration verte, puis bleue; mise en contact à la température ordinaire avec une solution chloroformique d'aniline, elle forme un composé fus. à 158° , qui paraît identique au composé obtenu avec l'acide camphoroxalique dans les mêmes conditions; avec l'hydroxylamine, elle fournit un composé fus. à $181-182^\circ$ (décomp.). (On ne connaît pas de composé obtenu par l'action de NH^3O sur l'acide camphoroxalique, qui fond à cette température). La constitution de cette substance (fus. à 92°) n'a pas été déterminée.

P. CARRÉ.

Sur la cyclononanone et le cyclononane; N. ZELINSKY (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3277-3279; 20.7.1907). — L'auteur a distillé 2 k. d'acide sébacique en présence d'un excès de chaux et a obtenu environ 250 gr. de produit neutre. La fraction bouillant au-dessus de 200° a donné 20 gr. d'un liquide éb. $87-110^\circ$ sous 14 mm.; le composé cétonique a été isolé par sa semicarbazone cristallisée qui fut ensuite décomposée par l'ac. oxalique. La cétone ainsi régénérée (environ 9 gr.) bout à $95-97^\circ$ sous 17-18 mm. et a la compos. de la *cyclononanone*; sa *semicarbazone* f. à 105° . La cyclononanone, réduite par le sodium en présence d'éther humide, donne l'alcool secondaire éb. $97-105^\circ$ sous 15-16 mm.; celui-ci a

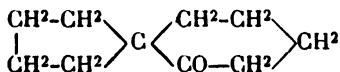
été transf. en iodure, puis réduit par le zinc en poudre. Le *nona-méthylène* ou cyclononane, est un liq. éb. 170-172°.

A. WAHL.

Notice sur la cyclononanone; R. WILLSTAETTER et Tokuhei KAMETAKA (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3876; 28.9.1907). — Les auteurs ont étudié la préparation de la cyclononanone par la distillation du sébate de calcium, réaction qui vient d'être publiée par Zélinisky. Les résultats obtenus concordent parfaitement avec ceux de ce dernier. Pourtant l'oxydation qui devrait conduire à l'acide azélaïque fournit un acide cristallisé f. à 99°; il semble donc que la cétone renferme une impureté. Ces recherches ne seront pas continuées.

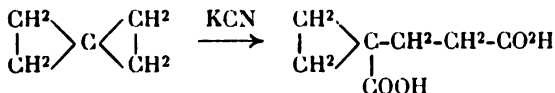
A. WAHL.

Sur les spirocyclanes; H. FECHT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3883-3891; 28.9.1907). — Les composés bicycliques ne possédant qu'un seul atome de carbone commun sont à peine connus; ils n'existent pas dans les produits naturels et le seul qui ait été obtenu synthétiquement est le suivant

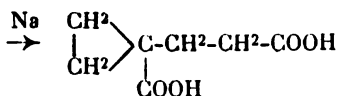
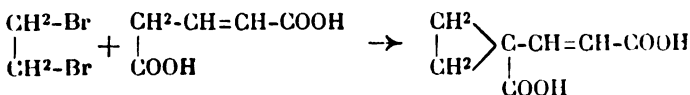


L'auteur a préparé un certain nombre de composés de ce genre appelés : spirocyclanes.

L'acide α,α -éthylèneglutarique a été obtenu en traitant 18^{gr},6 d'éther glutaconique par 3 gr. de Na et 100 cc. d'alcool, puis par 18^{gr},8 de bromure d'éthylène; le mélange est chauffé dans une bouteille d'eau de seltz au B.-M. pendant 24 heures.



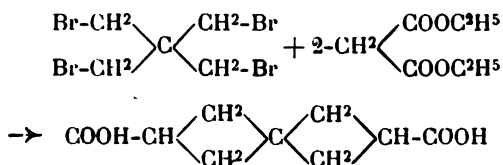
Acide α,α -éthylène glutarique.



On filtre, on distille dans le vide jusqu'à 150° sous 12 mm. et on

ajoute 10 gr. de Na à l'huile résiduelle; après dilution, on chasse l'alcool, acidifie et extrait à l'éther. Il crist. des prismes incolores f. à 162°. Ce même acide $C^7H^{10}O^4$ a été obtenu en traitant le bromure de vinyltriméthylène par CNK et saponifiant le nitrile. Le nitrile est un liq. éb. 145° sous 15 mm.; l'acide qui en résulte f. à 162° et est identique au précédent. Il en résulte que le vinyltriméthylène doit avoir la constitution d'un *pentaspirocyclane*.

Acide spiroheptane-dicarbonique. S'obtient en traitant la tétrabromhydrine de la penta-érythrite par Na et l'éther malonique en solut. dans l'alcool amylique. On obtient environ 15 à 20 0/0 d'un composé f. à 210°, répondant à la formule $C^7H^{12}O^4$.



L'auteur a ensuite préparé les diverses chlorhydrines de la penta-érythrite : la monochlorhydrine f. à 141°, éb. 190° sous 12 mm. ; la dichlorhydr. f. à 95°, éb. 160°, la trichlorhydr. f. à 80°, éb. 136°; la tétrachlorhydr. f. à 97°, éb. 110°. La condens. de la tétrabromhydrine avec le benzène et le chlor. d'aluminium ne donne pas de résultats nets. La condens. du dibromure d'o.-xylylène avec le fluorène donne le *xylylène-fluorène* f. à 220°. Le dibr. d'o.-xylylène, condensé avec le *dicétohydrindène*, fournit le *xylylène-dicétohydrindène* crist. en aiguilles jaunes f. à 150°, se polymérisant par ébull. en sol. alcoolique en un composé jaune f. à 245°. Le xylylène-dicétohydrindène donne une *dioxime* f. à 215°, une *monohydrazone* f. à 177°, une *dihydrazone* f. à 225°.

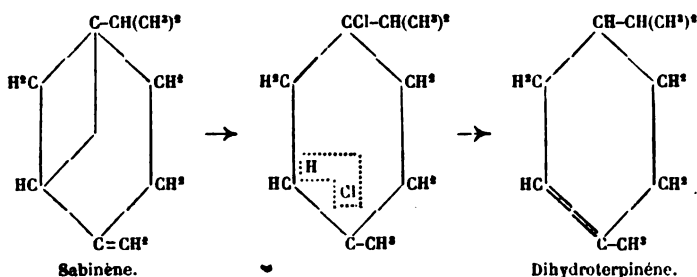
A. WAHL.

Sur la connaissance des constituants des huiles essentielles; F. W. SEMMLER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2959-2968; 22.6.1907). — I. DIHYDROTERPINÈNE; CARVOMENTHÈNE. — Lorsqu'on sature par HCl une sol. étherée de sabinène, on obtient un chlorhydrate ou un dichlorhydrate suivant les conditions. Ce dernier se forme quand on n'exclut pas toute trace d'humidité; au contraire, avec des réactifs rigoureusement secs, c'est le monochlorhydrate qui prédomine. On dissout 10 gr. de sabinène dans 40 gr. d'éther absolu ou de sulfure de carbone et on sature par HCl sec en refroidissant; on élimine le dissolvant dans le vide sec et sou-

met le résidu à un fractionnement. Il distille un peu de terpène, puis le *monochlorhydrate*, éb. 82-86° sous 9 mm., $d_{20}=0.970$, $[\alpha]_D=-0^{\circ}.15$.

Ce chlorhydrate, soumis à l'action de Na en milieu alcool., fournit un carbure, $C^{10}H^{18}$, éb. 57-60° sous 9 mm. ($d_{20}=0.8184$, $[\alpha]_D=+12^{\circ}.30$) auquel l'auteur donne le nom de *Dihydroterpinène*. Ses propr. sont identiques à celles du dihydrolimonène et du dihydrophellandrène (v. *Bull.* (3), t. 32, p. 513) qui sont eux-mêmes identiques avec le carvomenthène. Pour démontrer l'identité du carvomenthène et du dihydroterpinène, ce dernier a été oxydé par $KMnO^4$ et par l'ozone. Oxydé par l'ozone en sol. benzénique, il donne une *céto-aldéhyde* $C^{10}H^{18}O^2$, éb. 119-125°, $d_{20}=0.9439$, $n_D=1.44962$, dont la *disemicarbazone* f. à 183°. Cette céto-aldéhyde, oxydée par $KMnO^4$, absorbe 1.25 at. d'oxygène et fournit un *acide* $C^{10}H^{18}O^3$, éb. 174-180° sous 9 mm., $d_{20}=1.019$, $n_D=1.45662$, dont la *phénylhydrazone* f. à 102°. Cet acide est donc identique à un acide cétonique obtenu par Baeyer en partant de la tétrahydrocarvone. Le dihydroterpinène se combine au chlorure de nitrosyle pour donner un *bis-nitrosochlorure* f. à 87°; celui-ci donne avec la benzylamine une *nitrolamine* f. à 107°.

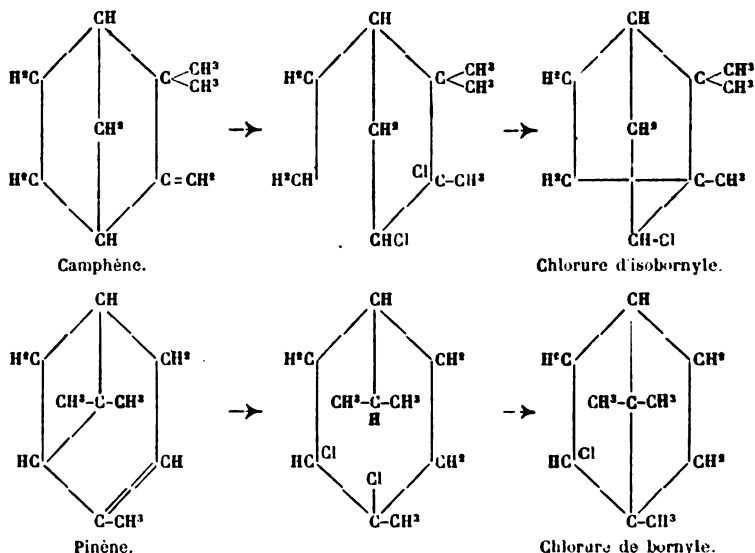
Ces réactions sont exprimées par les formules :



II. RECHERCHES SUR L'ESSENCE DE PILÉA. — Le genre *Pilea* appartient à la famille des Urticacées; l'essence obtenue par Schimmel et C^o présente les constantes suivantes : $d_{15}=0.8533$ à 0.8520 , $[\alpha]_D=+33^{\circ}.25$ à $+58^{\circ}.20$. Cette essence renferme des traces de pinène mais pas de camphène. L'analyse montre qu'elle se compose en majeure partie de terpènes $C^{10}H^{16}$ bouillant à 167-168°, $d_{20}=0.8402$, $[\alpha]_D=+61^{\circ}.20$. L'oxyd. par $KMnO^4$ donne un *glycol* $C^{10}H^{18}O^2$, éb. 150-154° sous 9 mm., $d_{20}=1.0332$, $n_D=1.48519$; la réfraction mol. trouvée est 47.17, le calcul indique 46.97, ce qui démontre la présence d'un terpène bicyclique. Ce glycol est iden-

tique avec celui qui dérive du sabinène, et le terpène de l'essence de piléa est lui-même identique avec le sabinène.

III. ADDITION D'HYDRACIDES AUX SYSTÈMES BICYCLIQUES NON SATURÉS. — Dans la formation d'un monochlorhydrate de sabinène, il y a rupture d'une liaison bicyclique et formation d'une nouvelle liaison éthylénique par suite du départ de la seconde molécule d'hydracide qui s'était fixée transitoirement. L'auteur admet que c'est par un mécanisme analogue que le camphène conduit au chlorure d'isobornyle et le pinène au chlorure de bornyle.



L'auteur développe ensuite des considérations théoriques sur les dérivés du sabinène et sur la constitution du terpinène.

A. WAHL.

Sur la connaissance des constituants des huiles essentielles (Acide térésantalique); F. W. SEMMLER et BARTELT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3101-3107; 6.7.1907). — L'acide térésantalique $C_{10}H_{14}O_2$ peut être un composé saturé tricyclique, non saturé bicyclique, doublement non saturé et cyclique, ou aliphatique trois fois non saturé. Jusqu'ici, les essais n'avaient pas permis de trancher la question, car ni les réactions d'addition d'hydracides ni l'oxydation n'ont fourni de produits définis. Son éther méthylique, obtenu par étherif. du sel d'argent, bout à 85-86° sous 11 mm., $d_{20}=1.032$; sa réfr. mol. est 48.8, ce qui indique un corps saturé,

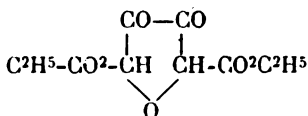
$[\alpha]_D = -63.45$. On doit donc admettre que l'acide térésantalique est saturé et tricyclique. L'éther, réduit par le sodium et l'alcool, fournit le *térésantalol*, éb. 95-98° sous 9 mm., f. à 113°, $[\alpha]_D = +11.58$. Cet alcool est caractérisé par une remarquable tendance à se sublimer. Son *acétate* bout à 102-103° sous 9-10 mm., $d_{20} = 1.019$, $n_D = 1.470$, $[\alpha]_D = +21^\circ$. Traité par PCl_5 , le térésantalol se transf. en *chlorure de térésantalyle*, éb. 78-85° sous 9 mm., $d_{20} = 1.0656$. Quand on traite ce chlorure par le sodium et l'alcool, il donne le *térésantalane* $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$, éb. 165-168°.

L'acide térésantalique fixe HCl en milieu méthylalcoolique ; l'acide *hydrochlorotérésantalique* f. à 199° ; traité par Na et l'alcool, il est transf. en *acide dihydrotérésantalique* f. à 226° dont l'*éther méthylique* bout à 88° sous 9 mm., $d_{20} = 1.0034$. Celui-ci réduit donne le *dihydrotérésantalol* $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$, éb. 171°. Le *chlorure de dihydrotérésantalyle* bout à 70-75° sous 9 mm. et le *dihydrotérésantalane* à 48-58° sous 9 mm.

Il résulte de cette recherche que les corps de la série térésantalique sont tricycliques saturés et que ceux de la série dihydrotérésantalique sont bicycliques par suite de la rupture d'une liaison tricyclique.

A. WAHL.

Recherches sur le furfurane ; T. B. JOHNSON et C. O. JOHNS (*Am. Chem. Journ.*, t. 36, p. 290-294 ; 9.1906). — Le *dicéto-3.4-tétrahydrofurfuranedicarbonate d'éthyle-2.5*,



a été obtenu par condensation de l'oxalate neutre d'éthyle avec l'oxyde du glycolate d'éthyle, $\text{C}^2\text{H}_5\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}.\text{OC}^2\text{H}_5$, en présence d'éthylate de Na . Il se dépose de sa solution alcoolique en cristaux prismatiques fus. à 189° ; *sel de sodium*, $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^7\text{Na}^2$, poudre cristalline blanche.

L'auteur fait remarquer que cette synthèse pourrait permettre, en employant le sulfure correspondant à l'oxyde du glycolate d'éthyle, de préparer le dicéto-tétrahydrothiophènedicarbonaté d'éthyle, c'est-à-dire un dérivé du noyau nommé *thiophane* par Maberly (*Bull.* (4), t. 2, p. 311 ; 1907).

P. CARRÉ.

Sur le pyromucylacétate d'éthyle ; H. A. TORREY et J. E. ZANETTI (*Am. Chem. Journ.*, t. 36, p. 539-543 ; 12.1906). — Le *pyromucylacétate d'éthyle* a été préparé par la méthode de Sande-

lin (*Bull.* (3), t. 24, p. 384), avec un rendement de 40 à 50 0/0 du rendement théorique. C'est une huile faiblement jaunâtre, à peu près inodore, qui distille à 143-145° sous 10 mm. L'*oxime*, $C^{13}H^3O-C(:NOH)-CH^2-CO^2C^2H^5$, crist. dans l'alcool dilué en aig. fus. à 131-132°; la *semicarbazone* crist. dans l'alcool absolu en lamelles fus. à 142-144°. Traité par la phénylhydrazone, il fournit la *phényl-1-furfuryl-3-pyrazolone*, déjà obtenue par Sandelin; *dérivé acétylé* $C^{13}H^9O^2N^2-CO-CH^3$, crist. dans la ligroïne en prismes jaunes fus. à 69-72°; *dérivé benzoylé*, $C^{30}H^{14}O^2N^2$, crist. dans l'alcool dilué en aig. blanches fus. à 113-114°; *dérivé nitrosé* $C^{13}H^9O^2N^2$, substance amorphe qui se ramollit à 170° et se décompose à 183-184°.

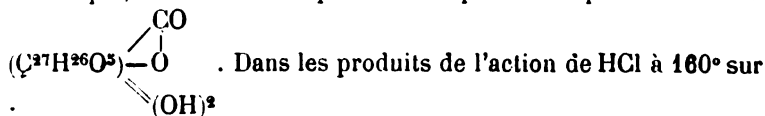
P. CARRÉ.

Sur la colombine; Th. ULRICH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 363-372; 30.1.1907). — La colombine s'obtient en extrayant par l'éther bouillant la racine de colombo; on la purifie par crist. dans l'alcool bouillant additionné de noir animal. Elle crist. en aig. rhombiques (alcool, chloroforme ou acétone) fus. à 182°, insol. dans l'eau, la ligroïne, CS^2 , sol. dans l'alcool, le chloroforme, le benzène, l'éther. Elle est optiquement inactive.

L'analyse et la déterm. ébullioscopique du P. M. conduisent à la formule $C^{38}H^{30}O^9$; la détermination des groupes méthoxyle et acétyle a donné des résultats négatifs. La colombine n'est pas dédoublée par l'émulsine.

R. MARQUIS.

Sur la colombine; Otto FREY (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 372-378; 30.1.07). — La colombine forme, par action de l'anhydride acétique en présence d'acétate de Na, un dérivé diacétylé qui crist. dans l'alcool en aig. blanches f. à 218°. Elle additionne, en sol. chloroformique, 4 atomes de Br. Traitée à l'ébullition par KOH à 5 0/0, la colombine se transforme en sel de l'*acide colombique* $C^{38}H^{32}O^{10}$, qui est monobasique. Cet acide forme des cristaux microscopiques sol. dans l'eau bouillante, l'alcool, l'acétone, le benzène, f. à 220°. La colombine contient donc une fonction lactonique, et sa formule peut être représentée par le schéma



la colombine, on a pu déceler la présence de l'acétone.

R. MARQUIS.

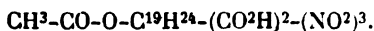
Quelques constituants du poison du sumac; S. F. ACREE et W. A. SYME (*Am. Chem. Journ.*, t. 36, p. 301-321; 9.1906). — Les feuilles et les fleurs du sumac (*Rhus toxicodendron*) sont soumises à l'extraction à l'éther. La matière toxique du sumac est retirée de cet extrait éthéré de la façon suivante : On le traite par l'alcool à 50 0/0 qui n'en dissout qu'une partie assez faible (le résidu traité par NO^3H fumant a fourni de l'acide picrique ; distillé avec de la soude, il a fourni du pyrrol et des dérivés pyridiques). L'extrait alcoolique est filtré et précipité par l'acétate de plomb. Le précipité lavé et séché est extrait à l'éther (on profite de ce que le dérivé plombique de la matière toxique est soluble dans l'éther, tandis que les dérivés plombiques des substances non toxiques y sont insolubles). L'extrait éthéré est additionné d'eau, puis traité par un courant de H^2S . La couche éthérée est séparée, lavée à l'eau et enfin évaporée à basse température. On obtient ainsi une masse d'aspect résineux, dont l'odeur rappelle celle de l'ail.

Par hydrolyse (HCl dilué), elle fournit de l'acide gallique, de la fisétine et du rhamnose. Il semble donc que la matière toxique du sumac, appelée *Toxicodendrine* par Maisch et Pfaff, soit un glucoside.

P. CARRÉ.

Contribution à la connaissance du cannabinoïl, le constituant actif du haschisch ; Max CZERKIS (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 467-472). — Le cannabinoïl $\text{C}^{21}\text{H}^{30}\text{O}^2$ a été préparé en extrayant le haschisch par l'éther de pétrole léger. 2 kgs d'extrait ont été fractionnés dans le vide sous $0^{\text{mm}},1$. La fraction $190^\circ\text{--}230^\circ$ a été soumise à la congélation en sol. alcoolique pour séparer la paraffine, puis fractionnée de nouveau. Le cannabinoïl (600 gr.) passe à 230° sous $0^{\text{mm}},1$.

L'oxydation nitrique de cette substance, effectuée en sol. acétique, donne un acide trinitré amorphe, insol. dans l'eau, sol. dans les solvants organiques et les alcalis, de formule



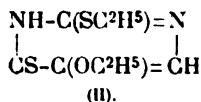
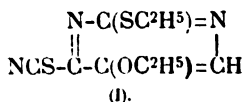
L'oxydation nitrique effectuée sans solvant fournit les ac. butyrique et oxalique. La distillation avec la poudre de Zn donne une huile fluorescente dont l'analyse conduit à la formule $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{O}$.

R. MARQUIS.

Recherches sur les pyrimidines; T. B. JOHNSON et V. McCOLLUM (*Am. Chem. Journ.*, t. 36, p. 136-159; 8.1906). — 1° *Action du sulfocyanate de potassium sur les pyrimidines N-chlorées.* —

L'action du sulfocyanate de potassium sur l'éthylmercapto-2-éthoxy-5-chloro-6-pyrimidine, fournit un sulfocyanate vrai, car le produit de la réaction ne donne pas d'urées avec NH^3 et les amines, et il est transformé par les acides thio-acétique et thiobenzoïque en thio-pyrimidine correspondante. A 100° , ce sulfocyanate se transforme en isosulfocyanate.

L'éthylmercapto-2-éthoxy-5-chloro-6-pyrimidine, en solution alcoolique, chauffée six heures à l'ébullition avec un excès de KC_2S , fournit l'éthylmercapto-2-éthoxy-5-sulfocyano-6-pyrimidine (I), crist. dans l'alcool en prismes jaune citron fus. à $66-67^\circ$. Traitée par une quantité équimoléculaire d'acide thio-acétique ou d'acide thiobenzoïque, elle fournit l'éthylmercapto-2-éthoxy-5-thio-6-pyrimidine (II),

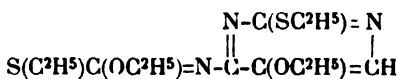


qui se forme également par act. de KSH sur l'éthylmercapto-2-éthoxy-5-chloro-6-pyrimidine ; elle crist. dans l'alcool en prismes jaunes fus. à $144-145^\circ$. La sulfocyanopyrimidine, chauffée trois heures à $105-110^\circ$, se transforme en éthylmercapto-2-éthoxy-5-isosulfocyano-6-pyrimidine, masse cristalline fus. vers $45-50^\circ$, distillant à $228-235^\circ$ sous 20 à 23 mm. en se décomposant faiblement, très soluble dans les solvants usuels ; avec l'ammoniaque elle fournit une thio-urée, $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{ON}^4\text{S}^2$, prismes jaunes fus. à 172° . Lorsqu'on prolonge l'ébullition, lors de la préparation de l'éthylmercapto-éthoxysulfocyanopyrimidine, il se produit aussi de l'éthylmercapto-2-éthoxy-5-thio-éthyluréthane-pyrimidine, par suite de la condensation de l'alcool avec l'isosulfocyanate qui provient d'un commencement de transposition du sulfocyanate ; cet uréthane, $\text{C}^{11}\text{H}^{17}\text{O}^3\text{N}^3\text{S}^2$, séparé par dissolution dans la soude diluée, crist. dans l'alcool en prismes jaune clair fus. à $93-94^\circ$; le thiopropyluréthane correspondant, $\text{C}^{12}\text{H}^{19}\text{O}^3\text{N}^3\text{S}^2$, fond à $56-57^\circ$. L'isosulfocyano-pyrimidine, condensée avec diverses amines aromatiques, a fourni : l'éthylmercapto-2-éthoxy-5-phénylthio-uréido-5-pyrimidine, $\text{C}^{15}\text{H}^{18}\text{ON}^4\text{S}^3$, prismes fus. à $82-83^\circ$; la... *p*-tolylthio-urée..., $\text{C}^{16}\text{H}^{20}\text{ON}^4\text{S}^3$, aig. fus. à 115° ; la... *o*-tolylthio-urée..., prismes fus. à $129-130^\circ$; la... *p*-anisylthio-urée..., prismes fus. à $122-123^\circ$; la... *m*-nitrophénylthio-urée..., prismes fus. à 161° .

2° Sur la formation de purines à partir des pyrimidines.—L'éthylmercapto-2-éthoxy-5-pyrimidine-urée-6, ainsi que la pseudo-urée

correspondante, n'ont pu être transformées en purines. Au cours de ces recherches il a été préparé les composés suivants :

L'*éthoxyformylacétate d'éthyle*, $C^2H^5O-CH(CHO)-CO^2C^2H^5$, huile incolore distillant à 115-118°, sous 35 mm., obtenu au moyen du sel de Na antérieurement décrit (*Bull.* (3), t. 32, p. 226 ; 1904). La *dioxy-2.6-éthoxy-5-pyrimidine*, a été obtenue par ébullition de l'éthylmercapto-2-éthoxy-5-pyrimidine avec HCl. L'éthylmercapto-2-éthoxy-5-thio-éthyluréthane-6-pyrimidine traitée par C^2H^5Br en présence de C^2H^5ONa , fournit : l'*éthylmercapto-2-éthoxy-5-pyrimidine-iminothiocarbonate d'éthyle-6* :



huile incristallisable, qui, traitée par NH^3 en solution alcoolique se transforme en *éthylmercapto-2-éthoxy-5-pyrimidine-pseudo-éthylurée-6* ($R-N=C(OC^2H^5)NH^3$), crist. fus. à 77°, solubles dans l'alcool, C^6H^6 et la ligroïne. Mise en contact quelques jours avec HCl concentré, cette pseudo-urée fournit l'*éthylmercapto-2-éthoxy-5-pyrimidine-urée-6* ($R-NH-CO-NH^3$), crist. dans l'alcool en prismes fus. à 166-167° (décomp.). La solution benzénique bouillante de cette même pseudo-urée, additionnée de Na, fournit l'*éthylmercapto-2-éthoxy-5-cyanamino-6-pyrimidine* ($R-N=C=NH$), prismes fus. à 167-168° (décomp.), solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool ; sa dissolution dans HCl concentré abandonne le chlorhydrate de la pyrimidine-urée-6, fus. à 175-180°.

La réaction des bases organiques sur l'éthylmercapto-2-éthoxy-5-chloro-6-pyrimidine a permis de préparer : l'*éthylmercapto-2-éthoxy-5-anilido-6-pyrimidine*, $C^{14}H^{17}ON^3S$, crist. dans la ligroïne en gros prismes fus. à 60° ; la... *p.-toluidino...* $C^{15}H^{19}ON^3S$, fond à 72° ; *chlorhydrate* fus. à 105-106° (décomp.) ; la... *o.-toluidino...*, crist. dans l'alcool en prismes fus. à 80°, *chlorhydrate* décomp. à 140-145°, dissocié par H^2O ; la... *p.-anisidino...* crist. dans l'alcool en prismes fus. à 68-69°, *chlorhydrate* crist. en prismes dans l'acétone ou l'éther acétique ; la... *m.-nitro-anilido...*, longues aig. fus. à 125°, *chlorhydrate* fus. vers 135° en se décomposant.

P. CARRÉ.

Recherches sur les pyrimidines ; sur la nitro-5-cytosine et sa réduction en oxy-2-diamino-5-6-pyrimidine ; T. B. JOHNSON, C. O. JOHNS et F. W. HEYL (*Am. Chem. Journ.*, t. 36, p. 160-177 ; 8.1906). — La nitrocytosine, antérieurement décrite par

Wheeler et Johnson (*Bull.* (3), t. 34, p. 86 ; 1905), est une nitro-5-pyrimidine, et non une nitramine, ainsi qu'il avait été supposé.

Cette *nitro-5-cytosine* ou *oxy-2-nitro-5-amino-6-pyrimidine* $C^4H^4O^3N^4$, a été préparée par une autre méthode, qui consiste à traiter l'éthylmercapto-2-amino-6-pyrimidine par le mélange sulfonitrique; son *chlorhydrate* crist. en petites aig. ne se décomposant pas au-dessous de 300° . La *bromo-5-cytosine*, $C^4H^4ON^3Br$, forme des cristaux microscopiques qui se décomp. sans fondre vers 230° . La nitro-5-cytosine condensée avec l'isocyanate de phényle fournit l'*oxy-2-nitro-5-pyrimidine-phénylurée-6*, $C^{11}H^4O^3N^5$, se décomp. sans fondre vers 215° ; traitée par l'anhydride acétique elle fournit un *dérivé mono-acétylé de la nitro-5-cytosine* $C^6H^6O^4N^4$, crist. dans H^2O en prismes qui brunissent à 205° et se décomp. à 260° ; et un *dérivé diauétylé*, $C^8H^8O^5N^4$, prismes se décomp. vers $273-275^\circ$.

Réduite par l'amalgame de Na, à une température ne dépassant pas 35° , la nitrocytosine fournit l'*oxy-2-diamino-5.6-pyrimidine*, $C^4H^6ON^4$, H^2O , prismes se décomposant au-dessus de 230° ; elle réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal; elle donne avec NO^3H , HCl et SO^4H^2 des sels facilement solubles; *picrate*, $C^4H^6ON^4$, $C^6H^3O^7N^3$, en prismes microscopiques, peu solubles dans H^2O , qui brunissent à 170° et se décomposent vers 300° ; *dérivé mercurique*, $C^4H^6ON^4$, $HgCl^2$. La *méthylmercapto-2-oxy-4-diamino-6-pyrimidine*, $N-C(SCH^3)=N$ $NH^2-C-C(:NOH)-CO$ obtenue par NO^3H et

la méthylmercapto-oxy-aminopyrimidine, est un précipité cristallin jaune, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; réduite par Am^3S , elle fournit la *méthylmercapto-2-oxy-4-diamino-5.6-pyrimidine* $C^5H^6ON^4S$, crist. dans l'alcool en aiguilles fus. à $215-216^\circ$ (décomp.).

La réaction de diverses bases aromatiques sur l'éthylmercapto-2-chloro-6-pyrimidine a fourni : l'*éthylmercapto-2-p.-toluidino-6-pyrimidine*, $C^{13}H^{13}N^3S$, crist. dans l'éther de pétrole en prismes fus. à 104° , *chlorhydrate* se décomposant à $198-207^\circ$; par ébullition avec HCl concentré elle donne l'*oxy-2-p.-toluidino-6-pyrimidine*, $C^{11}H^{11}ON^3$, précipité cristallin qui commence à se décomposer à 280° et fond à $288-289^\circ$, et dont le *chlorhydrate*, crist. dans l'alcool en prismes microscopiques se décomposant vers $180-190^\circ$. L'*éthylmercapto-2-o.-toluidino-6-pyrimidine*, crist. dans l'alcool en prismes fus. à 87° ; *chlorhydrate*, fus. à $230-232^\circ$ en se décomp.; l'*oxy-2-o.-toluidino-6-pyrimidine*, crist. dans l'eau en

prismes se décomp. à 262°, *chlorhydrate* décomp. à 227-231°.

L'*éthylmercapto-2-p.-anisidino-6-pyrimidine*, $C^{13}H^{15}ON^3S$, a été obtenue sous la forme d'huile non cristallisable; *chlorhydrate* crist. dans H^2O en aig. fus. à 200-201° (décomp.); l'*oxy-2-p.-anisidino-6-pyrimidine* est amorphe, elle fond à 262°, *chlorhydrate* crist. dans l'alcool chlorhydrique en aig. décomp. vers 145-165°. L'*éthylmercapto-2-m.-nitranilino-6-pyrimidine* fond à 145°, *chlorhydrate* décomp. vers 140-155°; par ébullition avec HCl , elle ne dégage pas C^2H^5SH , mais avec HBr , elle fournit l'*oxy-2-m.-nitranilino-6-pyrimidine*, prismes décomp. vers 275°, *bromhydrate* décomp. vers 160-180°.

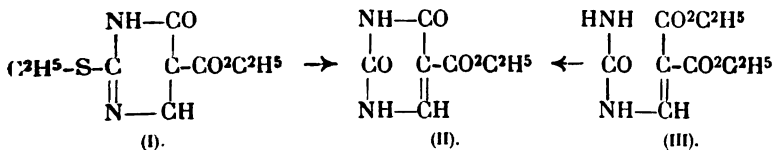
P. CARRÉ.

Recherches sur la pyrimidine, synthèse de l'acide uracile-carbonique-5; H. L. WHEELER, T. B. JOHNSON et C. O. JOHNS (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 392-405; 1.1907). — Les auteurs ont effectué la synthèse de l'acide uracile-carbonique-5, afin de voir si cet acide est identique à l'*acide orotique*, $C^5H^4O^4N^2.H^2O$ que Biscoro et Belloni (*Annuario Soc. Chim. Milano*, t. 11, fasc. 1 et 2; 1905) ont retiré du lait. Ces deux acides présentent des propriétés voisines, mais aussi quelques différences; l'acide orotique se décompose à 260°, l'acide uracile-carbonique-5 se décompose à 278°; tous les deux sont des acides bibasiques.

L'éthoxyméthylènemalonate d'éthyle,



se condense avec l'éthylpseudothio-urée, en présence des alcalis, pour donner l'*éthylmercapto-2-oxy-6-pyrimidine-carbonate d'éthyle-5* (I) crist. dans l'alcool en prismes incolores, ou dans l'eau en aig. fus. à 131°, sol. dans les acides et dans les alcalis; *sel de K*, crist. dans l'eau en prismes incolores. En même temps que le composé précédent, il a été obtenu dans deux opérations, de l'*uraminométhylènemalonate d'éthyle* (III), crist. dans l'alcool à 50 0/0 en prismes incolores fus. à 206° avec décomp.



L'*ac. éthylmercapto-2-oxypyrimidine-6-carbonique-5*, obtenu par saponification de l'éther correspondant, crist. dans l'eau en lamelles fus. à 167°, sol. dans l'alcool chaud; *sel de K*, non décomposé

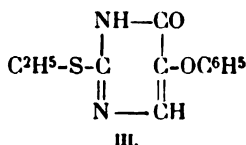
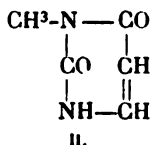
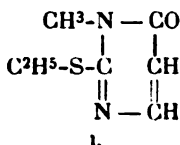
par l'acide acétique; *sel d'Ag*, précipité gélatineux. L'éthylmercapto-oxy-pyrimidine-carbonate d'éthyle, par ébullition avec HCl (5 cmc. HCl concentré + 75 cmc. alcool + 10 gr. de sel de K de l'éther), fournit l'*uracile-carbonate d'éthyle-5* (II), crist. dans l'eau en prismes fus. à 236-237°; *sel d'Am*, $C^5H^8O^4N^2.NH^3.H^3O$, aig. à 22° avec décomp. L'*acide uracile-carbonique-5*, $C^5H^4O^4N^2.H^3O$, crist. dans l'eau en prismes devenant anhydres à 100°, fus. à 278°; il est décomposé par la chaleur et par les acides (SO^4H^2 à 20 0/0 et HCl concentré) avec perte de CO^2 et formation d'uracile (fus. à 335-336°). L'*uracile-carbonate de méthyle-5*, $C^5H^6O^4N^2$, crist. dans l'eau en prismes qui se ramollissent à 225° et se décomp. à 233°; l'*éther éthylique* fond à 236°. Le *sel acide de K*, $C^5H^3O^4N^2.K.C^5H^4O^4N^2$, se décomp. à 270°; le *sel monopotassique*, $C^5H^3O^4N^2.K$, n'est pas fondu à 295°; *sel de Ba*, $(C^5H^3O^4N^2)^2Ba$, prismes microscopiques presque insol. dans l'eau; *sel d'Ag*, $C^5H^3O^4N^2.Ag^2$, précipité insol. dans l'eau. Ce dernier traité par ICH^3 et IC^2H^5 fournit un *dérivé diméthylé*, $C^7H^8O^4N^2$, crist. dans l'alcool en prismes fus. à 254-256°, et un *dérivé diéthylé*, $C^9H^{12}O^4N^2$, prismes fus. à 162-163°.

La condensation de l'éthoxyméthylènemalonate d'éthyle avec l'iodhydrate de la pseudométhylthio-urée a fourni l'*iodhydrate du méthylmercapto-2-oxy-6-pyrimidine-carbonate d'éthyle-5* ($C^6H^{10}O^5N^2S$) ^2HI , crist. dans l'alcool en aig. qui ne présentent pas de point de fusion net. L'*acide méthylmercapto-2-oxy-6-pyrimidine-carbonique-5*, crist. dans l'eau en prismes fus. à 235°.

P. CARRÉ.

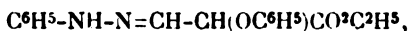
Recherches sur les pyrimidines, synthèse du méthyl-1-uracile; T. B. JOHNSON et F. W. HEYL (*Am. chem. Journ.*, t. 37, p. 628-637; 6.1907). — La pseudothio-éthylméthylurée condensée avec le formylacétate d'éthyle, fournit la *méthyl-1-éthylmercapto-2-oxy-6-pyrimidine* (I), crist. dans l'alcool en prismes fus. à 79-80°, sol. dans l'éther, peu sol. dans l'eau froide, sol. dans HCl dilué d'où elle est précipitée par l'acide phosphotungstique; on obtient le même composé en méthylant l'éthylmercapto-2-oxy-6-pyrimidine. Traitée par HCl concentré, elle fournit le *méthyl-1-uracile* ou *méthyl-1-dioxy-2.6-pyrimidine* (II), prismes microscopiques, fus. à 174-175°, très sol. dans l'eau et dans l'alcool, insol. dans C^6H^6 ; par nitration, il est transf. en un *dér. nitré*, la *méthyl-1-dioxy-2.6-nitro-5-pyrimidine*, fus. à 264-265°, ce qui montre que le groupement méthyle est bien fixé en 1. Le brome en solution acétique le transforme en *méthyl-1-dioxy-2.6-bromo-5-pyrimidine*,

crist. dans l'alcool en prismes, fus. à 228-229°, sol. dans l'eau chaude, insol. dans l'eau froide. — L'*éthyl-1-uracile* ou *éthyl-1-dioxy-2.6 pyrimidine*, préparé d'une manière analogue au méthyl-1-uracile, crist. dans C⁶H⁶ en prismes fus. à 173-174°.



La pseudothio-éthylméthylurée condensée avec l'éther acétylacétique fournit la *diméthyl-1.4-éthylmercapto-2-oxy-6-pyrimidine*, qui traitée par HCl a donné la *diméthyl-1.4-dioxy-2.6-pyrimidine* de Behrend et Thurm (*Bull.* (3), t. 32, p. 160; 1904), crist. dans l'eau en prismes fus. à 260°.

La condensation du phénoxy-acétate d'éthyle avec le formiate d'éthyle en présence d'éthylate de Na fournit le *sel de sodium de l'α-phénoxy-β-oxy-acrylate d'éthyle*, NaO.CH=C(OC⁶H⁵)CO²C²H⁵; l'éther correspondant mis en liberté par SO⁴H² ne peut-être distillé sans décomposition dans le vide; avec la phénylhydrazine, il donne l'*hydrazone du formylphénoxy-acétate d'éthyle*

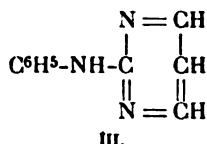
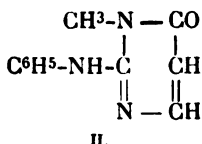
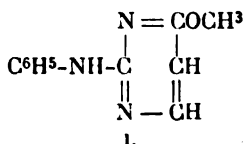


crist. dans l'alcool en prismes jaunes, fus. à 219-221°. — Le sel de sodium de l'α-phénoxy-β-oxy-acrylate d'éthyle, condensé avec la pseudo-éthylthio-urée en solution aqueuse, fournit l'*éthylmercapto-2-phénoxy-5-oxy-6-pyrimidine* (III), crist. dans l'alcool en prismes transparents fus. à 159°.

P. CARRÉ.

Recherches sur les pyrimidines. Action de CH³I sur l'anilino-2-oxy-6-pyrimidine et synthèse de l'anilino-2-pyrimidine; T. B. JOHNSON et F. W. HEYL (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 237-249; 8.1907). — L'anilino-2-oxy-6-pyrimidine, traitée par CH³I, fournit les deux dérivés suivants : l'anilino-2-méthoxy-6-pyrimidine (I), crist. dans l'alcool en prismes fus. à 119° et la *méthyl-1-anilino-2-oxy-6-pyrimidine* (II), crist. dans l'eau chaude en prismes fus. à 149-150°. La constitution de la 1^{re} résulte de ce qu'elle se forme aussi par CH³ONa + anilino-2-chloro-6-pyrimidine; celle de la seconde, de sa préparation par aniline + méthyl-1-éthylmercapto-2-oxy-6-pyrimidine. — La *méthylanilino-2-oxy-6-pyrimidine*

($C^6H^5NHCH^3 + \text{éthylmercapto-2-oxy-6-pyrimidine}$) crist. dans l'alcool en gros prismes fus. à 187° .

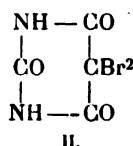
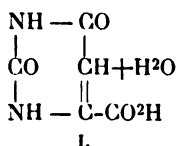


L'anilino-2-chloro-6-pyrimidine ($POCl^3 + \text{anilino-2-oxy-6-pyrimidine}$) crist. dans l'alcool en lamelles fus. à 134° ; réduite par la poudre de Zn, elle fournit l'anilino-2-pyrimidine (III), crist. dans l'alcool en prismes fus. à 116° , peu sol. dans l'eau; chlorhydrate $C^{10}H^9N^3.HCl$ décomp. vers 125° , très sol. dans l'eau et dans l'alcool; sulfate $C^{10}H^9N^3.SO^4H^2$, prismes fus. à $140-142^\circ$; chloroplatinate ($C^{10}H^9N^3.HCl$) $^2PtCl^4$, fus. en se décomp. à $218-221^\circ$. — Le chlorhydrate de l'éthylmercapto-2-diéthoxy-5.6-pyrimidine $C^{10}H^{16}O^2N^2S.HCl$ crist. en prismes fus. à $129-131^\circ$ avec décomp.

L'anilino-2-éthoxy-5-oxy-6-pyrimidine crist. dans l'alcool en lamelles fus. à $231-232^\circ$. — L'anilino-2-éthoxy-5-chloro-6-pyrimidine crist. dans l'alcool en prismes fus. à $111-112^\circ$. L'anilino-2-éthoxy-5-pyrimidine crist. dans l'alcool en prismes fus. à $130-131^\circ$. L'anilino-2-éthoxy-5-amino-6-pyrimidine ($NH^3 + \text{anilino-2-éthoxy-5-chloro-6-pyrimidine}$) crist. dans l'alcool en prismes fus. à $133-134^\circ$.

P. CARRÉ.

Recherches sur les pyrimidines, acide uracile-carbonique-4; H. L. WHEELER (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 358-366; 9.1907). — La condensation de l'urée et de l'oxalacétate d'éthyle sous l'influence de HCl fournit l'uracile-carbonate d'éthyle-4. La saponification de ce dernier conduit à l'acide uracile carbonique-4 (I),

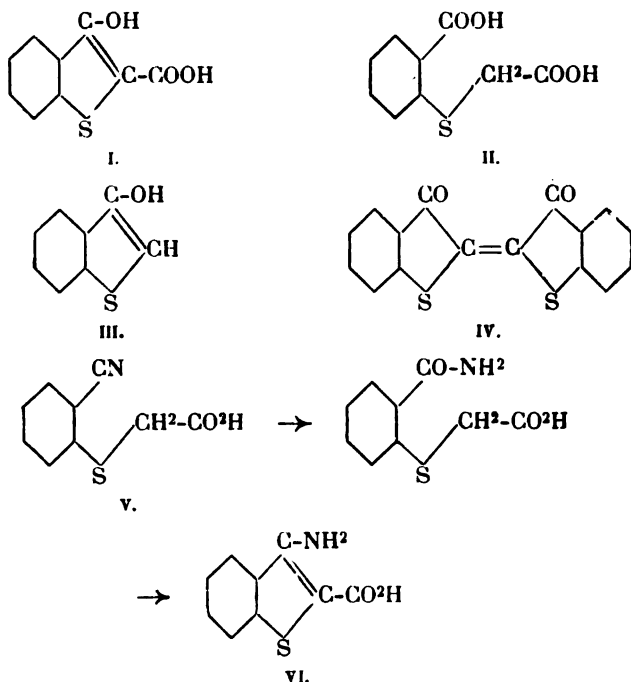


crist. dans l'eau en crist. microscop. fus. à 347° avec décomp., très peu sol. dans l'alcool; sa constitution résulte de ce qu'il est transformé par l'eau de brome en acide dibromobarbiturique (II), prismes incolores fus. à 235° . L'acide uracile-carbonique-4 crist. avec 1 mol. H^2O ; il est beaucoup plus stable que l'acide uracile-carbonique-5. L'uracile-carbonate de méthyle-4 $C^6H^5O^4N^2$ crist. dans

l'eau en prismes fus. à 230° . Les sels de *K*, $C^5H^3O^4N^3K$, et de *Ba*, $(C^5H^3O^4N^3)^2Ba$, crist. en aig.

La condensation du bromhydrate de la pseudo-éthylthio-urée avec l'oxalate d'éthyle, en liqueur alcaline, n'a pas donné de dérivé pyrimidique, mais un *produit d'addition* $C^{11}H^{30}O^5N^3S$ crist. dans l'alcool aqueux en aig. fus. à $133-134^{\circ}$, qui, par ébullition avec HCl , est transformé en une substance fus. à $206-207^{\circ}$, qui renferme encore du *S*, mais plus d'azote. L'acétylcyanacétate d'éthyle et le bromhydrate de pseudo-éthylthio-urée forment un *pro-luit d'addition* $C^{10}H^{17}O^3N^3S$ fus. à 159° (décomp.). L'oxalomalonate d'éthyle fixe 2 mol. de pseudo-éthylthio-urée pour donner le composé $C^{17}H^{32}O^7N^4S^2$ fus. à 181° avec décomp. P. CARRÉ.

Sur les dérivés du thionaphtène et le thio-indigo; P. FRIEDLANDER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 390-420; 30.1.1907). — L'acide oxythionaphtène-carbonique (I) s'obtient par condensation interne de l'acide o-carboxyphénylthioglycolique (II)



qui se forme lui-même par action de l'ac. thioglycolique sur l'ac. chloracétique en sol. alcaline. L'ac. oxythionaphtène-carbonique

perd facilement CO^2 en donnant l'oxythionaphtène (III). La constitution de ce dernier composé est analogue à celle de l'indoxyle; il donne facilement par oxydation le thio-indigo (IV). L'acide aminothionaphtène-carbonique (VI) a été préparé en traitant par NaOH l'acide cyanophénylthioglycolique (V).

I. L'auteur a eu quelques difficultés à préparer l'ac. thiosalicylique; il est arrivé de la façon suivante. L'ac. o.-diazobenzoïque, traité par le sulfocyanate cuivreux, fournit l'acide o.-sulfocyanobenzoïque $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{SCN}(1) \\ \text{CO}^2\text{H}(2) \end{smallmatrix}$. Celui-ci crist. dans l'alcool en aig. jaunâtres f. à $154-155^\circ$ (déc.), presque insol. dans l'eau froide, peu sol. dans l'eau bouillante, sol. dans l'alcool et l'ac. acétique. L'éther méthylique obtenu au moyen du sulfate diméthylique, f. à $76-77^\circ$. Par évaporation à sec de la sol. alcaline de l'ac. sulfocyanobenzoïque, additionnée de 2 p de Na^2S crist. on obtient le thiosalicylate de Na. L'ac. thiosalicylique crist. dans l'eau bouillante en fines aig. incol., f. à 164° , sol. dans les solvants usuels; il est très volatil avec la vapeur d'eau, son éther méthylique f. à 71° .

Acide o.-carboxyphénylthioglycolique (II). On l'obtient très facilement comme il a été dit plus haut, ou bien de la façon suivante. On introduit une sol. d'ac. o.-diazobenzoïque, préparée avec 14^{gr},7 d'ac. anthranilique, 22 cc. HCl conc. et 7 gr. NO^2Na , dans une sol. froide de 10 gr. d'ac. thioglycolique dans 50 gr. d'eau. Il se dépose le composé $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{N}=\text{N.SCH}^2\text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$ qu'on peut faire cristalliser dans de l'eau à $50-60^\circ$. Ce composé perd facilement son azote pour donner l'acide o.-carboxyphénylthioglycolique. Ce dernier crist. dans l'éther acétique en aig. blanches f. à $216-217^\circ$ (déc.). L'éther méthylique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{CH}^3 \\ \text{SCH}^2\text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$, obtenu par cond. du thiosalicylate de méthyle avec l'ac. thioglycolique, f. à 151° ; l'éther diméthylique f. à 52° ; l'éther éthylique f. à 137° . — Acide oxythionaphtène-carbonique (I). On l'obtient en fondant l'ac. précédent avec 4 à 5 p. de NaOH et un peu d'eau à $150-160^\circ$. Il est très instable et perd facilement CO^2 ; son éther méthylique s'obtient en traitant la sol. alcoolique de l'éth. o.-carboxyphénylthioglycolique par l'éthylate de Na, il crist. en paillettes f. à 104° , sol. dans les alcalis; cette sol. alcaline, bouillie longtemps avec $\text{Fe}^2\text{Cy}^{12}\text{K}^6$ donne du thio-indigo. — Oxythionaphtène (III). Il prend naissance quand on chauffe l'ac. o.-carboxyphénylthioglycolique avec de l'anhyd. acétique. Ses propr. sont très analogues à celles de l' α -naphtol. Il crist. dans l'eau bouillante en aig. f. à 71° , sol. dans

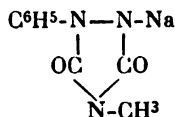
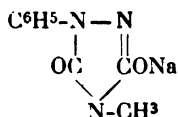
les solvants organiques. Son *éther méthylique* est liquide et bout à 260°-261°, il possède l'odeur agréable de l'éther de l' α -naphtol et donne comme ce dernier un *picrate* f. à 112°. L'oxythionaphène se combine facilement en sol. alcaline avec les diazoïques pour donner des azoïques colorants dont la nuance est un peu plus jaune que ceux de l' α -naphtol. Il se condense avec les aldéhydes, les cétones et les dicétones aromatiques en donnant des produits bien cristallisés jaunes ou rouges. — *Thio-indigo* (IV). Il se forme immédiatement quand on additionne de ferricyanure une sol. alcaline d'oxythionaphène ; celui-ci peut être oxydé aussi par le nitrobenzène bouillant. Le thio-indigo crist. dans les solvants à pt d'éb. élevé en aig. rouge brun f. au-dessus de 280°, sublimables, peu sol. dans les solvants usuels (les solutions ont une forte fluorescence rouge jaune), sol. dans SO^4H^2 conc. avec une color. bleu intense. Les réducteurs (zinc en poudre, hydrosulfite, Na^2S) transforment le thio-indigo en un leucodérivé sol. dans les alcalis, cette sol. s'oxyde à l'air et permet de teindre les fibres en un rouge très pur.

II. *Ac. o.-aminophénylthioglycolique* $\text{C}^6\text{H}^4\text{NH}^2\text{SCH}^2\text{CO}^2\text{H}$. On dissout 50 gr. de disulfure d'aniline dans 500 cc. d'eau et 80 cc. HCl et on ajoute 20 gr. de Zn en poudre. La liqueur filtrée est sursaturée de NaOH et additionnée d'une sol. neutralisée de 40 gr. d'ac. chloracétique. On chauffe qq. temps puis on acidule par HCl ; la bouillie cristalline qui se forme est essorée. On obtient ainsi le lactame de l'acide aminé ; pour avoir l'acide, on chauffe le lactame avec NaOH conc. et on sature en refroidissant par HCl. — *Ac. o.-cyanophénylthioglycolique* (V). On l'obtient à partir du précédent par la réaction de Sandmeyer ; il crist. dans l'eau en aig. jaunâtres f. à 140° ; son *éther méthylique* f. à 87°-88°. — *Ac. α -aminothionaphène-carbonique*. On dissout l'ac. précédent dans 4 p. de NaOH à 25 0/0 et on chauffe à 60°. Il se forme une bouillie du sel de Na de l'acide cherché, que l'on met en liberté par l'ac. acétique. Celui-ci se déc. à 140-146°, ses sol. alcooliques ont une fluorescence violet bleu intense. Chauffé avec HCl ou SO^4H^2 ét., il se transforme en oxythionaphène. — *Aminothionaphène*. Il se forme quand on chauffe l'acide précédent avec de l'eau. C'est une huile volatile avec la vapeur d'eau, se résinifiant peu à peu à l'air, peu sol. dans l'eau, sol. dans les acides ; le dér. *acétylé* crist. dans l'alcool méthyl. en paillettes f. à 169°.

R. MARQUIS.

Sur les sels des composés tautomères ; S. F. ACRÉE (*Am. chem. Journ.*, t. 37, p. 71-85 ; 1.1907). — L'auteur étudie l'action

de l'iodure d'éthyle sur les sels du phényl-1-méthyl-4-urazol. Cette réaction fournit deux composés tautomères qui proviennent de l'action de C^2H^5I sur chacune des formes tautomères du sel. Le sel de Na, par exemple, peut exister sous les deux formes :



La théorie de Wheeler, d'après laquelle ce sel n'existe que sous une forme et fournit avec C^2H^5I un seul dérivé qui se transforme ensuite partiellement dans la forme tautomère, est inexacte. En effet, les dérivés éthylés obtenus ne peuvent se transformer l'un dans l'autre. La proportion de chacun d'eux dépend du sel employé; plus le métal est électro-négatif, plus la proportion d'éther à l'oxygène est élevée.

P. CARRÉ.

Sur la constitution du phénylurazol ; contribution à l'étude de la tautométrie ; S. F. ACREE (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 1-91 ; 7.1907). — Etude des phénomènes de tautométrie rencontrés dans les dérivés du phénylurazol. Les faits expérimentaux et l'application de la loi des masses montrent que les proportions relatives de deux dérivés stables formés par l'action d'un réactif sur les deux formes tautomères dépendent de la réactivité de chacune des formes tautomères envers le réactif ; de la proportion de chacune des formes tautomères lorsqu'elles sont en équilibre ; de la vitesse de transformation de ces formes tautomères l'une dans l'autre. Dans certains cas, la réaction peut se compliquer de la transformation de l'un des dérivés obtenus.

Nous ne pouvons reproduire ici les considérations théoriques développées par l'auteur. Dans la partie expérimentale, il indique de nouveau la préparation d'un certain nombre de dérivés du phénylurazol, obtenus antérieurement par lui ou par d'autres auteurs.

Il montre que ces faits vérifient ses conclusions théoriques, et donne quelques résultats nouveaux relativement à l'action du chlorure d'acétyle sur le dérivé argentique du phénylurazol. D'après Wheeler et Johnson, cette réaction fournit un phényl-1-diacétylurazol. Il ne se forme, d'après l'auteur, que très peu de dérivé diacétylé ; on obtient surtout le phényl-1-acétyl-2-urazol fus. à 175°. Ce dernier, traité en solution étherée par le diazo-méthane, est méthylé en 4 pour former le *phényl-1-oxy-acétyl-3-*

méthyl-4-urazol, fus. à 94-95°, lequel chauffé à 95-100° se transforme en *phényl-1-acétyl-2-méthyl-4-urazol*, fus. à 113-115°; la même transformation s'effectue aussi plus lentement à la température ordinaire.

P. CARRÉ.

Sur l'acide chondroïtine-sulfurique; Sigmund FRANKEL (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 344-353; 30.1.1907). — Le sel de cuivre de l'acide chondroïtine-sulfurique, traité à froid pendant 48 heures par SO^4H^2 à 70 0/0 donne une substance non réductrice $\text{C}^{16}\text{H}^{23}\text{NO}^{13}$ qu'on peut considérer comme de la chondroïtine ayant perdu un groupement acétyle. A cette substance correspond un sel de baryum $\text{C}^{16}\text{H}^{21}\text{O}^{13}\text{NBa} + 5\text{H}^2\text{O}$. Si on laisse l'action de SO^4H^2 à 70 0/0 sur le sel de cuivre se prolonger pendant quatre jours, on obtient une substance $\text{C}^{10}\text{H}^{19}\text{O}^9\text{N}$ qui réduit fortement la liqueur de Fehling. En laissant huit heures en contact le sel de cuivre de l'ac. chondroïtine-sulfonique avec SO^4H^2 à 20 0/0, on obtient deux sels de Cu basiques de la chondroïtine. L'action de SO^4H^2 à 20 0/0 sur le chondroïtine-sulfonate de Cu, en opérant dans une atmosphère d'hydrogène, donne un produit qui possède la formule $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{NO}^6$ de l'ac. aminoglycuronique.

R. MARQUIS.

Sur l'action de l'acide azoteux sur l'ovalbumine; Zd. H. SKRAUP et K. KAAS (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 379-389; 30.1.07). — Les auteurs ont opéré sur l'ovalbumine cristallisée préparé par le procédé de Hopkins et Pinkus modifié par Hofmeister. Ce produit contenait 0.84 de P et 1.40 de S. On l'a traité en sol. aqueuse par le nitrite de Na et l'ac. acétique, d'abord à la temp. ordinaire, puis au B.-M.; il s'est formé un précipité de *désamido-albumine* qui fut essoré, lavé abondamment à l'eau bouillante puis à l'alcool et à l'éther bouillants. Le produit était sablonneux, jaunâtre et représentait 44 0/0 de l'albumine mise en œuvre.

La désamido-albumine contient à peu près les mêmes quantités de C, H, N et O que l'albumine initiale, mais sa teneur en P (2.38) et en S (2.25) a notablement augmenté. Elle est presque insol. dans l'eau, sol. dans les alcalis en brun jaune; elle rougit faiblement le tournesol. Traitée par l' α -naphtol et SO^4H^2 conc., elle donne une color. violet-rouge, l'albumine originelle donne une color. rose. Avec le thymol et SO^4H^2 , l'albumine et la désamido-albumine donnent une color. rouge jaune, mais avec fluorescence violette pour l'albumine et sans fluorescence pour le dér. désamidé. La désamido-albumine ne donne pas la réaction du biuret, elle ne

donne pas de color. bleue par l'iodure de K amidonné en sol. sulfurique.

L'hydrolyse sulfurique de la désamido-albumine et celle de l'albumine ont été effectuées comparativement. Le résultat intéressant de cette comparaison est l'absence de lysine dans les produits de dédoublement de la désamido-albumine, alors que l'albumine en fournit.

Les auteurs pensent que lors de l'action de NO^2H sur l'albumine, il se produit un dédoublement en deux protéines dont l'une, qui apparaît sous forme de produit désamidé peu soluble, est plus riche en P et S que l'autre, dont le dérivé désamidé reste en solution.

R. MARQUIS.

Action des acides dilués sur la caséine ; L. L. van SLYKE et D. D. van SLYKE (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 383-456 ; 10.1907).

— Les auteurs recherchent les quantités d'acides absorbées par la caséine pour former des composés insolubles dans l'eau. La caséine est agitée avec les acides HCl , SO^4H^2 , lactique ou acétique, 1/125, 1/500, 1/1000, 1/5000 N, à la température de 0, 25 ou 45°, pendant un temps qui a varié de 5 min. à 48 heures. La quantité d'acide absorbée est déterminée par la diminution de la conductibilité des solutions.

On a déterminé tout d'abord les conditions pour lesquelles la caséine ne fournit aucune combinaison soluble sous l'influence des acides dilués. Celle-ci n'est pas attaquée à 25° par les acides dont la concentration n'est pas supérieure à N/1000 et à 0° par les acides N/500. L'action dissolvante de l'acide augmente avec la concentration de cet acide, la température et la durée de contact ; elle est plus grande pour HCl et diminue dans l'ordre des acides lactique, SO^4H^2 , acétique.

La caséine absorbe HCl , même lorsqu'il ne se forme pas de produits solubles ; agitée 3 heures avec 100 cc. HCl N/1000, elle absorbe 50 0/0 de l'acide employé. La quantité d'acide absorbée dépend de la concentration et de la nature de l'acide, de la température, de la durée et de l'intensité de l'agitation. Lorsqu'on agit à 0° 1 gr. de caséine avec 100 cc. d'une solution N/500 des acides mentionnés, les quantités de ces acides qui sont absorbées sont proportionnelles aux nombres 675 pour SO^4H^2 , 147 pour HCl , 80 pour l'acide lactique et 36 pour l'acide acétique ; l'équilibre est atteint au bout d'un temps qui varie de 2 à 24 heures. La caséine chargée d'acide, abandonne cet acide par agitation avec l'eau. Les sels neutres (KCl , SO^4Mg) ne sont pas absorbés par la caséine.

Les auteurs discutent les diverses façons d'interpréter cette absorption des acides par la caséine ; ils pensent qu'il y a adsorption.

P. CARRÉ.

CHIMIE ANALYTIQUE

Détermination de l'oxyde de carbone dans l'air atmosphérique ; J. LIVINGSTONE, R. MORGAN et J.-E. Mc WHORTER (*Am. Chem. Soc.*, t. 39, p. 1589-1592 ; 11.1907). — Les auteurs ont modifié la méthode Kinnicutt et Sanford : l'anhydride carbonique formé est absorbé dans une solution de baryte et déterminé par titration par l'acide oxalique. Si l'on place avant le tube à anhydride iodique un absorbeur à baryte, on peut du même coup doser l'anhydride carbonique préexistant.

O. BOUDOUARD.

Analyse des argiles ; examen du résidu après volatilisation de la silice par les acides fluorhydrique et sulfurique (I) ; W. R. BLOOV (*Am. Chem. Soc.*, t. 39, p. 1603-1606 ; 11.1907). — Vingt-deux argiles ont été étudiées à ce point de vue ; en dehors de l'alumine et de l'oxyde de fer, que l'on considère généralement comme constituant le résidu, l'auteur a trouvé de la chaux, de la magnésie, et quelquefois un résidu insoluble dans le bisulfate de potasse ; tous ces éléments d'ailleurs sont en si faible quantité qu'on peut négliger la correction à faire.

O. BOUDOUARD.

Nouvelle méthode pour la préparation des solutions titrées ; S. F. ACREE et R. F. BRUNEL (*Am. Chem. Journ.*, t. 36, p. 117-123 ; 8.1906). — Les auteurs préparent les solutions titrées de HCl dilué, en absorbant HCl gazeux pur et sec dans une fiole jaugée qui renferme de l'eau et qui est exactement tarée. Cette méthode est plus exacte que les méthodes habituellement employées. On peut préparer de la même façon les solutions titrées des acides HBr, HI, H²S, SO².

Pour le dosage de solutions plus concentrées des acides HCl et SO⁴H², ils trouvent qu'il est préférable d'opérer comme suit, plutôt que de les précipiter à l'état de AgCl et SO⁴Ba. On sature exactement une quantité déterminée de la solution acide par le carbonate de soude pur, en présence d'héliantine, en ayant soin

d'éliminer CO^2 dans le vide; puis on évapore à sec, on calcine et on pèse NaCl ou SO^4Na^2 . On peut titrer d'une manière analogue les solutions de soude ou de potasse, en les neutralisant d'abord par HCl ou SO^4H^2 , et d'une manière générale les acides et les bases qui donnent des sels fixes.

Au cours de ces recherches, il faut remarquer que les différences trouvées par Thomson (*Zeit. f. physikal.*, t. 13, p. 398), dans la détermination du poids atomique de H, par neutralisation de HCl et NH^3 , doivent provenir d'une dessiccation imparfaite de HCl employé.

P. CARRÉ.

Méthode de dosage de l'eau oxygénée, des sels ferreux et d'autres réducteurs, W. E. MATHEWSON et J. W. CALVIN (*Am. Chem. Journ.*, t. 36, p. 113-117; 8.1906). — Les auteurs montrent qu'il est possible de titrer les sels ferreux et les azotites par l'eau oxygénée et réciproquement en présence d'un sel de titane comme indicateur coloré. On sait que les sels de titane donnent avec H^2O^2 une coloration jaune foncé qui est détruite par les réducteurs. Voici, par exemple, le mode opératoire indiqué pour titrer l'eau oxygénée par un sel ferreux.

On dilue la solution d'eau oxygénée à 0,3 0/0 H^2O^2 environ, et on la verse, jusqu'à coloration jaune, dans une solution titrée de sulfate double de fer et d'ammoniaque ($0^{\text{r}},2$ dans 50 cmc.), additionnée d'une quantité égale de sulfate d'ammonium, de 5 cmc. d'acide phosphorique (afin de maintenir la solution incolore) et d'une petite quantité de sulfate de titane. Les résultats sont assez concordants. Dans le cas des nitrites la fin de la réaction est lente et assez difficile à apprécier; il est bon de faire des dosages comparatifs avec une solution de nitrite de titre connu. P. CARRÉ.

Dosage iodométrique du cuivre; F. A. GOOCH et F. H. HEATH (*Zeit. anorg Ch.*, t. 55, p. 119-129; 27.8.1907). — Étude de la méthode de dosage. Les meilleurs résultats sont obtenus en opérant dans les conditions suivantes: teneur en cuivre de 0 à $0^{\text{r}},3$; la solution de sel de cuivre ne doit pas renfermer un trop grand excès d'acide (maximum 3 cc. de SO^4H^2 , HCl ou NO^3H incolore conc., ou 25 cc. d'ac. acétique à 50 0/0); on dilue alors à 100 cc. et on décompose par 5 gr. de KI exempt d'iodate. L'iode mis en liberté est titré, à la façon habituelle par $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ en présence d'empois d'amidon. Si, pour le virage, il est nécessaire d'ajouter plus de 25 cc. d'hyposulfite, il faut additionner la liqueur d'une nouvelle quantité de KI (2 à 3 gr.) avant de titrer.

La méthode ainsi appliquée donne des résultats très approchés. L'erreur ne dépasse pas quelques dixièmes de milligrammes.

V. THOMAS.

Sensibilité variable en colorimétrie ; D. W. HORN et S. A. BLAKE (*Am. chem. Journ.*, t. 36, p. 195-208 ; 8.1906). — Les auteurs étudient la sensibilité colorimétrique des solutions de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ et de SO^4Cu à des concentrations diverses. Pour $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$, cette sensibilité est trente fois plus grande que pour SO^4Cu ; dans le cas de SO^4Cu le changement de teinte est sensiblement proportionnel au changement de la concentration. Si l'on porte en ordonnées les quantités de sels correspondant à une variation équivalente de la coloration pour des concentrations diverses, et en abscisses les racines carrées de la dilution, on obtient une courbe qui présente 2 maxima pour $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ et un seul maximum pour SO^4Cu .

P. CARRÉ.

Sensibilité variable en colorimétrie ; D. W. HORN et S. A. BLAKE (*Am. chem. Journ.*, t. 36, p. 516-521 ; 11.1906). — Etude de la sensibilité colorimétrique des solutions de sulfate de cuivre ammoniacal. On observe un maximum de sensibilité très net pour une concentration de 1 at.-gr. Cu dans 4996, 1 l. d'eau. Pour les solutions concentrées, une même variation de concentration produit une même variation de coloration. La sensibilité colorimétrique des solutions salines paraît plutôt dépendre de la substance dissoute que de la couleur de la solution.

P. CARRÉ.

Sur l'emploi des fibres textiles dans l'analyse microchimique des substances inorganiques ; F. EMICH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 426-438 ; 30.1.1907). — L'auteur utilise pour caractériser tel ou tel élément, les réactions connues de coloration ou de précipitation, mais, pour leur donner toute leur sensibilité, il les réalise sur un filament textile qu'il examine au microscope.

La réaction au curcuma de l'acide borique ne peut être réalisée que sur cellulose ; en opérant convenablement (nous ne pouvons transcrire ici tous les détails du mémoire) elle est encore sensible avec 0,000001 milligr. de borax.

L'auteur exprime la sensibilité d'une réaction par le nombre de mètres cubes dans lesquels doit être dissout 1 équivalent-gramme de l'élément pour que 1 cc. de cette solution donne encore la réaction nettement. Il a déterminé l'équivalent de sensibilité pour différentes réactions de Bo, As, Sb, Sn, Au, Pt, Cu, Ag, Hg, Pb, Bi, Cd, Fe, Co, Ni.

R. MARQUIS.

Electrolyse rapide sans électrodes rotatives ; F.-C. FRARY (*Am. Chem. Soc.*, t. 39, p. 1592-1596 ; 11.1907). — L'agitation du liquide est provoquée par un solénoïde produisant un champ magnétique, à l'intérieur duquel on place la solution métallique garnie de ses électrodes : l'électrolyte tourne autour de l'anode comme un cylindre autour de son axe par suite de la composition des forces électriques agissant sur les particules liquides.

Un dispositif particulier permet d'appliquer le même principe aux appareils à cathode de mercure. O. BOUDOUARD.

Détermination rapide du zinc par électrolyse ; F.-C. FRARY (*Am. Chem. Soc.*, t. 39, p. 1596-1603 ; 11.1907). — Avec la rotation magnétique de l'électrolyte, 0^{sr},1 de zinc peut être complètement précipité par 4,5 amp. en 30 min. sur une cathode de nickel ; on emploie 8 gr. de soude et l'électrolyse doit être conduite à aussi basse température que possible. Pour des quantités supérieures à 0^{sr},2, il faut un courant de 4-5 amp. pendant 15 min., puis 1,5 amp. pendant 20 min. Il est essentiel de faire un essai du liquide restant après l'électrolyse. L'auteur met en doute les résultats annoncés par Exner et Ingham et par Miss Langness. O. BOUDOUARD.

Détermination électrolytique du plomb ; G. VORTMANN (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 283-293 ; 30.1.1907). — L'auteur a effectué des dosages électrolytiques de plomb à l'état de peroxyde dans diverses conditions. Les conclusions de son travail sont les suivantes : 1° La détermination électrolytique du plomb à l'état de peroxyde ne donne de résultats certains que si aucun autre élément, sauf toutefois le cuivre, n'est présent dans la solution nitrique ; 2° En présence des acides sulfurique, sélénique, chromique, on obtient des chiffres trop élevés ; il suffit alors de redissoudre le peroxyde et de le reprécipiter pour avoir des résultats exacts ; 3° En présence des acides arsénique et phosphorique, la précipitation du Pb est incomplète ; on peut arriver à un dosage approximatif en séparant d'abord le plomb à l'état métallique, puis, après redissolution, le redéposant à l'état de PbO² ; toutefois ce procédé est peu recommandable ; 4° En présence d'autres métaux, les résultats sont en général trop élevés ; on peut toutefois tenir compte du chiffre obtenu si le poids du peroxyde ne change pas après redissolution et nouvelle précipitation. R. MARQUIS.

CHIMIE GÉNÉRALE

Valence; J.-A.-N. FRIEND (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 260-270; 2.1908). — Article dans lequel l'auteur émet une nouvelle théorie de la valence au moyen de laquelle on peut expliquer plusieurs réactions qui n'étaient pas d'accord avec la théorie actuelle. Cette nouvelle théorie est aussi considérée dans ses rapports avec celle de Werner.

D'après l'auteur, les éléments seraient divisibles en quatre groupes qui possèderaient, en plus des valences latentes : 1° des valences positives libres : hydrogène et métaux ; 2° des valences négatives libres : fluor, chlore et oxygène ; 3° des valences positives et négatives libres : éléments amphotères ; 4° aucune valence libre : gaz inertes.

A. HÉBERT.

Sur la symétrie dans la loi des poids atomiques ; N. DELAUNAY (*Chem. News.*, t. 97, p. 99; 2.1908).

Sur la séparation des liquides par couches ; V. J. SMIRNOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 5-6; Proc.-verb. des séances; 1906, fasc. 1). — L'auteur étudie d'abord la solubilité de l'acide isobutyrique dans l'eau ; il emploie pour cela la méthode d'Alexéïef, qui consiste à observer la formation d'un trouble dans une solution homogène. Ayant construit la courbe de solubilité de l'acide dans l'eau, il cherche les courbes de séparation par couches d'une solution d'acide isobutyrique à 16,46 0/0 pour diverses températures en fonction des quantités de chlorures des métaux des premier, deuxième et troisième groupes de Mendéléïef. Il trouve, d'une façon générale, que la faculté de produire la séparation des deux liquides à une température donnée, augmente à mesure que diminue le poids atomique du métal dans chaque groupe ; elle augmente quand on passe du premier au deuxième groupe et du deuxième au troisième groupe.

L'auteur a étudié aussi l'influence du radical acide du sel, pour KCl, KBr, KI, KNO³, $\frac{K_2SO_4}{2}$; la quantité de sel nécessaire pour produire la séparation est d'autant moindre qu'on va plus loin

dans la suite : NO^3 , Br , $\frac{\text{SO}^4}{2}$, Cl . Dans les conditions de l'expérience, KI se décompose sensiblement.

Pour l'auteur, la cause de la séparation des liquides est la propriété qu'ont les sels d'entrer en association avec les molécules du dissolvant ; plus cette faculté d'association est marquée pour un sel, moins il en faut pour provoquer la séparation. Pour les radicaux basiques, elle augmente suivant les séries : Cs , Rb , NH^4 , K , Na , Li ; Cd , Ba , Sr , Ca , Mg et Al , et pour les radicaux acides suivant la série NO^3 , Br , $\frac{\text{SO}^4}{2}$, Cl .

A. CORVISY.

La couleur des sels cuivriques en solution aqueuse ; N. V. SIDGWICK et H. T. TIZARD (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 187-198 ; 2. 1908). — Les auteurs ont mesuré au moyen du teintomètre de Donnan, l'intensité de la couleur des solutions aqueuses de sels cuivriques à partir du moment où ils deviennent bleus et l'influence sur cette coloration de l'anion et de la concentration ; ils sont arrivés aux principaux résultats ci-dessous :

1° Tous les sels examinés (propionate, acétate, formiate, monochloracétate, chlorure, bromure, sulfate, nitrate), présentent la même teinte aux dilutions supérieures à $\text{N}/4$, mais l'intensité de la couleur varie avec l'anion et la dilution, ce qui montrerait qu'ils contiennent au moins deux substances de même teinte, mais de différentes forces de coloration ; 2° les sels à acides faibles sont fortement colorés aux concentrations élevées ; par dilution, la couleur diminue et tend vers une valeur égale à deux à quatre fois celle de CuSO^4 . Le changement serait dû à la dissociation de CuA^2 en CuA qui doit avoir lieu avant la seconde dissociation donnant les ions Cu . La constante de seconde dissociation d'un sel ternaire MX^2 serait très petite, d'accord avec la théorie d'Ostwald sur les acides organiques bibasiques ; 3° les sels à acides forts sont toujours beaucoup plus pâles que les autres. — Par dilution, la couleur augmente légèrement d'intensité. Avec $\text{Cu}(\text{NO}^3)^2$, les complexes formés en solution très concentrée sont de la même couleur bleue que l'ion cuivre, mais plus foncée ; 4° il semble ainsi probable que l'ionisation affecte l'intensité de la couleur, mais non pas sa teinte.

A. HÉBERT.

Le spectre d'absorption des vapeurs du benzène et de ses homologues à différentes températures et pressions ; W. N. HARTLEY (*Chem. News.*, t. 97, p. 97-99 ; 2. 1908). — L'auteur a

constaté qu'au point de vue du spectre de vapeur, le benzène, à 100°, possède la même masse moléculaire qu'à 25° ou à 12°,7 ; les bandes d'absorption à 100° sont presque identiques avec celles des températures inférieures. La position des hydrogènes substitués dans le benzène exerce une grande influence sur le nombre et la position des bandes dans le spectre de ses homologues.

Les variations dans le spectre du benzène à diverses températures ou pressions s'expliquent par le fait qu'il y a là deux modes différents d'absorption : une absorption générale qui s'étend aux rayons les moins réfrangibles par augmentation de température et une absorption sélective qui comprend toutes les bandes et groupes de bandes étroites ; elles ne sont pas élargies et déplacées par augmentation de température et les changements qu'elles subissent proviennent de l'absorption générale. L'absorption sélective peut être étudiée surtout en portant l'absorption générale à son maximum (à 100°) et en étudiant le spectre produit par réduction de pression ; de cette manière, on élimine les changements dûs à l'absorption générale.

Du fait que les bandes étroites sont augmentées par élévation de température et par réduction de pression, il semble que l'absorption générale soit causée par des rencontres entre les molécules et que les nombreuses bandes étroites doivent être attribuées aux vibrations des atomes ou complexes d'atomes dans les molécules ; ce qui confirmerait les conclusions de l'étude du spectre de solutions publiées en 1881, 1882 et 1885 (*Chem. Soc.*, t. 39, p. 153, et t. 47, p. 685 ; *Phil. Mag.*, 1885 (5), t. 19, p. 35).

Les groupes similaires de bandes présentées par le benzène et le toluène, la grande analogie entre les spectres du toluène et de l'éthylbenzène, la ressemblance plus éloignée entre le métaxylène, le toluène et l'éthylbenzène, démontrent que le mode de vibration dans le noyau benzénique n'est pas beaucoup affecté par les chaînes latérales de substitution.

On constate une distinction entre le spectre de vapeur et le spectre de solution, et les formules chimiques ordinaires sont insuffisantes à représenter la constitution des composés organiques, tels que le benzène.

A. HÉBERT.

CHIMIE MINÉRALE

Sur des sulfates de rubidium et de calcium ; J. D'ANS et W. ZEH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4912-4915 ; 28.12.1907). — Si l'on abandonne à froid pendant quelque temps du gypse en poudre fine au sein d'une sol. à 30 0/0 de SO^4Rb , on recueille de longues aiguilles qu'on essore et qu'on lave à l'alcool à 50 0/0 ; c'est le sel $\text{SO}^4\text{Rb}^2.\text{SO}^4\text{Ca}, \text{H}^2\text{O}$, correspondant au sel de potassium (syngénite) et au sel d'ammonium ; il n'est stable qu'au-dessous de 40° et, au-dessus, se convertit dans le sel suivant. En effet, par ébullition avec du gypse, d'une sol. à 30 0/0 de SO^4Rb , ou d'une sol. plus étendue, on a le sel $2\text{SO}^4\text{Rb}^2.\text{SO}^4\text{Ca}$, ressemblant au sel ammoniacal correspondant (*Bull.*, 4^e série, t. 2, p. 787). Il ne peut pas exister de sel Rb^2Ca^5 .

L. BOURGEOIS.

Les bromates des terres rares (1^{re} partie). Une nouvelle méthode pour la séparation des terres yttriques ; C. JAMES (*Chem. News.*, t. 97, p. 61-62 ; 2.1908). — L'auteur a cherché pour cette séparation une méthode de cristallisation fractionnée de plusieurs types de composés isomorphes possédant des solubilités très variées ; il a essayé successivement dans ce but les sulfites, xanthates, succinates, carbonates doubles (avec le sodium), glycolates, méthylsulfates, *n*-propylsulfates, camphorates, iodates, sulfocyanates, sulfocyanates doubles (avec le mercure), monochloracétates, monobromosuccinates, oléates, ferrocyanures ; et finalement il s'est arrêté aux bromates, ces bromates étant obtenus par l'action du bromate de baryum sur les terres rares amenées à l'état de sulfates.

Les bromates des terres rares obtenus par cette méthode suivent l'ordre de solubilité : samarium (europium ? gadolinium ?) terbium, yttrium, dysprosium, holmium, erbium, thulium et ytterbium.

A. HÉBERT.

Sur les alliages de zinc et d'antimoine ; S. F. GEMTCHOUJNY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 17-33 ; 1906, fasc. 1). — Les alliages de Zn et Sb ont été étudiés par divers auteurs dont les résultats, pas toujours concordants, ont néanmoins établi l'existence des composés Zn^3Sb^2 et ZnSb ; le travail actuel confirme

l'existence de ces corps et il signale quelques phénomènes tenant à des états d'équilibre instable et qui ne paraissent pas avoir encore été observés dans les systèmes métalliques.

Les températures de fusion étaient déduites des courbes de refroidissement des divers alliages fournies par l'appareil enregistreur de Kournakof.

Le point de fusion A de Zn s'abaisse par addition de Sb jusqu'à un eutectique B ($412^{\circ},5$ pour 1,21 0/0 at. de Sb), puis il s'élève jusqu'à un maximum C (566° pour 60 0/0 at. de Zn et 40 0/0 at. de Sb, Zn^3Sb^2). Dans cette région BC, les courbes de refroidissement présentent trois arrêts : 1° la séparation des premiers cristaux de Zn^3Sb^2 ; 2° l'eutectique ($412^{\circ},5$) ; 3° un arrêt corresp. à une modification de Zn^3Sb^2 ; pour 4,11 at. 0/0 de Sb, cet arrêt est peu marqué à 330° ; pour une plus forte proport. de Zn^3Sb^2 , il est plus net et s'élève à 358° . La courbe de refroidissement de Zn pur ne porte pas d'arrêt à 360° correspondant à une modification de la cond. électr. trouvée par Le Chatelier.

Depuis le point C, la courbe de fusion s'abaisse jusqu'à un eutectique D (482° pour 61,9 at. 0/0 de Sb), où se solidifie un mél. de cristaux de Zn^3Sb^2 et Sb. Dans le domaine CD, les courbes de refroidissement ont deux arrêts : la séparation de Zn^3Sb^2 et l'eutectique (482°). Au-dessous, la température diminue d'abord régulièrement, puis (vers 390° - 420°) augmente brusquement, parfois de près de 80° , puis diminue de nouveau.

A partir du point D (61,9 at. 0/0 de Sb), la courbe de fusion s'élève régulièrement jusqu'au point de fusion E de Sb. Les courbes de refroidissement ont deux arrêts : l'un corresp. à la séparation de Sb, l'autre est l'eutectique. En dessous de l'eutectique, à partir de 9 0/0 de Zn, on observe encore des réchauffements brusques, comme dans le domaine CD.

Dans la région ABCD, l'existence de ZnSb ne se manifeste pas : dans la solidification d'un alliage contenant plus de 40 0/0 at. de Sb, il se dépose des cristaux de Zn^3Sb^2 ; mais par abaissement de la température, ces cristaux, en présence d'un excès de Sb, deviennent instables et donnent lieu à la réaction



qui dégage de la chaleur et produit une élévation brusque de température. Si après cela on chauffe avec précaution, on voit que la température de fusion est plus élevée que ne l'était celle de solidification ; ainsi pour la composition corresp. à l'eutectique D (482°), le point de fusion est 508° .

Pour obtenir la séparation de cristaux de ZnSb , il faut amorcer avec ZnSb . Alors les courbes de refroidissement ont l'aspect suivant : De 43 0/0 at. de Sb à 56,7 0/0, deux arrêts; l'un corresp. à la séparation de Zn^3Sb^2 , et le second est un point de transition F (537° , entre C et D sur la courbe de fusion) où ZnSb fond avec décomposition. De 55 à 68,5 0/0 de Sb, le point de fusion s'abaisse jusqu'à un eutectique H (505°) où se sépare le mélange de cristaux ZnSb et Sb. Dans cette partie, deux arrêts : l'un corresp. à la séparation de ZnSb , et l'autre à l'eutectique H. Ce point H est sur la courbe DF; de H en F, l'arrêt eutectique H et le point de cristallisation de Sb.

On voit que la courbe de fusion obtenue en provoquant la formation de ZnSb diffère de l'autre sur une partie de son étendue.

Le composé Zn^3Sb^2 répond au type PH^3 ou SbH^3 ; il ne donne pas de sol. solide avec Zn ni avec Sb; il forme des cristaux prismatiques maclés, faciles à obtenir par fusion. Il présente des modifications qui sont indiquées par des arrêts de refroidissement au-dessous de l'eutectique; la température de cette transformation s'abaisse un peu quand la proport. de Zn augmente. On n'observe pas de ces modifications avec les alliages contenant plus de 400/0 at. de Sb; alors Zn^3Sb^2 donne lieu à des équilibres instables par suite de la réaction de Sb.

Toutes ces déductions sont confirmées par l'étude de la micro-structure des alliages.

A. CORVISY.

Sur les alliages de magnésium et d'argent; S. F. GEMT-CHOUJNY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 33-49; 1906, fasc. 1). — La courbe de fusion du système $\text{Mg} + \text{Ag}$ présente les caractères suivants. A partir du point A (649°) de fusion de Mg, elle s'abaisse par addition de Ag jusqu'à l'eutectique B (469° corresp. à 82,7 at. 0/0 de Mg); l'abaissement atomique est $6^\circ, 8-7^\circ$, très voisin de l'abaissement atomique du Mg par Pb (6,6-7,3).

Sur les courbes de refroidissement corresp. au domaine AB, il ne se dépose que Mg, jusqu'à l'eutectique, où se dépose le mélange $\text{Mg} + \text{Mg}^3\text{Ag}$; il n'y a donc pas de sol. solide. A mesure qu'on augmente la proport. de Ag, la courbe s'élève jusqu'au point de transition C (492° , 77,43 0/0 at. de Mg) correspondant à la fusion avec décomposition de Mg^3Ag . Dans l'intervalle BC, les courbes de refroidissement ont deux arrêts corresp. à la cristallisation de Mg^3Ag et à l'eutectique. A partir de C, la courbe de fusion s'élève rapidement jusqu'au point dystectique D (820° , corresp. à MgAg). Dans ce domaine CD, les courbes de refroidissement présentent

des caractères différents. De 22,57 at. 0/0 de Ag à 25 0/0, trois arrêts : 1° séparation de crist. de $MgAg$; 2° transformation de Mg^3Ag (492°) ; 3° eutectique (469°). De 25 à 34,57 at. 0/0 de Ag, deux arrêts, le plus élevé corresp. à la séparation de $MgAg$; l'autre (492°), à la transformation de Mg^3Ag . De 34,57 à 50 at. 0/0 de Ag, un seul arrêt, la solidification se fait dans un certain intervalle de température, ce qui indique des sol. solides de Mg et $MgAg$.

La courbe s'abaisse de D jusqu'à un second eutectique E (756°, 65,9 at. 0/0 de Ag). Dans l'intervalle DE, un arrêt ; solidification dans un certain intervalle de température. La dernière branche EF s'élève jusqu'au point de fusion F (954°) de Ag. L'abaissement du point de fusion de Ag pour 1 at. de Mg sur 100 de Ag est de 3°,9 à 5°,25. La formule de van't Hoff donnerait 13°,28. Une telle différence indique la présence de sol. solides, ce que confirment les courbes de refroidissement.

On a pu obtenir le composé Mg^3Ag cristallisé ; il appartient au système quadratique :

$$a : c = 1 : 0,69653 ;$$

il est blanc d'argent ; à l'air, les cristaux jaunissent, perdent l'éclat métallique et deviennent noirâtres.

Les données fournies par la méthode de la fusion sont parfaitement confirmées par la microstructure des alliages.

A. CORVISY.

Une méthode pour déposer de ses solutions aqueuses le cuivre sur le verre sous forme d'une pellicule mince à réflexion brillante et propre à fournir un miroir de cuivre ; F.-D. CHATTAWAY (*Chem. News.*, t. 97, p. 19-21 ; 1.1908). — L'auteur a pensé que l'argent pourrait être remplacé par le cuivre dans la fabrication des miroirs en précipitant ce dernier métal de ses solutions aqueuses à l'état métallique par un réducteur approprié tel que la phénylhydrazine. Pour faire cette préparation, on ajoute, à un mélange de 1 p. de phénylhydrazine fraîchement distillée et de 2 p. d'eau, environ la moitié de son volume d'une solution saturée chaude d'hydrate de cuivre dans l'ammoniaque concentrée. L'hydrate cuivrique est réduit à l'état d'hydrate cuivreux qui reste en solution ; on additionne d'une solution chaude de potasse à 10 0/0 et on chauffe avec précaution au contact d'une surface de verre parfaitement nettoyée. Le cuivre s'y dépose sous forme de couche mince réfléchissante et cohérente.

On peut augmenter l'épaisseur de la couche en répétant l'opéra-

tion. On maintient pendant une heure la pellicule formée en contact avec le liquide réducteur chaud et on laisse refroidir peu à peu. Les miroirs ainsi préparés sont très beaux ; le verre soufflé se recouvre mieux que le verre poli.

A. HÉBERT.

Le traitement thermique des alliages cuivre-zinc (1^{re} partie, métal Muntz) ; G. D. BENGOUGH et O. F. HUDSON (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 43-52 ; 1.1908). — La présente recherche avait pour objet : 1^o de déterminer l'effet du recuit à différentes températures et pour différents laps de temps sur les propriétés mécaniques du métal Muntz (1) laminé ; 2^o de fixer les relations de la structure microscopique des barreaux de ce métal, ayant subi le traitement thermique, avec leurs propriétés mécaniques ; 3^o de constater la ductilité de ces alliages.

Les auteurs ont constaté que la trempe tend à rendre la structure plus grossière, et ainsi à affaiblir le métal ; mais elle le rend aussi plus ductile. Le chauffage élevé, en empêchant la croissance des cristaux et donnant une fine structure, agit dans une direction opposée et augmente la résistance.

Le traitement thermique a un autre effet spécial : le métal se compose normalement de deux constituants α et β , qui sont des solutions solides de zinc dans le cuivre, de concentration différente. En chauffant, le corps α se dissout peu à peu dans β , de sorte qu'à 720°, il n'existe plus que ce dernier composant ; si l'on refroidit lentement, la transformation inverse a lieu ; mais si l'on refroidit brusquement, l'alliage présente finalement les proportions des composants α et β qu'il possédait à la température de trempe et celles-ci déterminent ses propriétés mécaniques.

A. HÉBERT.

CHIMIE ORGANIQUE

Décomposition des hydrocarbures gazeux chauffés en présence des métaux pulvérisés ; M. J. KOUSNETZOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 12 ; Proc.-verb. des séances ; 1906, fasc. 1). — Dans les expériences faites récemment en collaboration

(1) Le nom de métal Muntz a été donné en particulier à l'alliage contenant 40 0/0 de zinc et 60 0/0 de cuivre.

avec Lidof. les carbures chauffés à 600° en présence de Mg pulvérisé ne se décomposent pas entièrement (env. 95 0/0). Des observations ultérieures ont montré que Pt les décompose encore en proportions moindres (70 à 80 0/0). Au contraire, Al chauffé à sa tempér. de fusion les décompose complètement en leurs éléments. Zn, Ag, Cu, Ni et Fe n'ont presque pas d'influence.

A. CORVISY.

Nitration des carbures saturés contenant deux groupes isopropyle; M. I. KONOVALOF (XIV) (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 109-124; 1906, fasc. 1). — Nitration du di-isobutyle. — L'ac. nitrique de dens. 1,4 réagit sur le di-isobutyle à l'ébull.; l'acide de dens. 1,075 réagit quand on chauffe en tubes scellés vers 110-115° et plus rapidement vers 120-125°; on obtient un bon rend. en produits mononitrés.

Si l'on chauffe pendant 30 heures à 120-125°, il se forme aussi des dérivés cristallisables. On sépare les produits mononitrés des dinitrés en les entraînant par un courant de vapeur. Le dérivé tertiaire est le plus abondant (78 0/0 du produit brut); on l'isole en transformant les dérivés primaire et secondaire en sels de K.

Le nitrodi-isobutyle tertiaire $(CH^3)_3CNO^2.CH^2.CH^2.CH(CH^3)_2$ est un liquide incolore, d'odeur agréable, Eb. 113° sous 13 mm., 200-201° sous 760 mm.; il cristallise dans CO^2 solide, F. — 18-19°; $d_0^{20} = 0,9396$; $d_0^{20} = 0,9205$; $n_D^{15} = 1,43055$, d'où $MR = 44,383$.

Il ne réagit ni avec KOH aq. ni avec KOH alcoolique; dissous dans l'éther ou le benzène, il réagit énergiquement sur Na métallique et donne un dérivé très caractéristique (qui sera étudié plus tard). Réduit par Sn et HCl, il donne avec un rend. presque théor. la di-isobutylamine $(CH^3)_3C(NH^2).CH^2.CH^2.CH(CH^3)_2$, $d_0^{20} = 0,7803$, $d_0^{22,3} = 0,7605$; $n_D^{24,3} = 1,41655$; $MR = 42,61$; un peu sol dans l'eau; absorbe CO^2 de l'air. Le chlorhydrate cristallise dans l'alcool en aiguilles, f. 157-160°.

Le nitré primaire $(CH^3)_2CH-CH^2-CH^2-CH(CH^2NO^2)(CH^3)$ s'obtient presque exempt de dérivé secondaire par nitration au moyen de NO^3H de dens. 1,40. Eb. 100-105° sous 20 mm. Il donne la réaction des acides nitroliques.

Le dérivé secondaire $(CH^3)_2CH.CH(NO^2).CH^2.CH(CH^3)_2$ s'obtient mélangé d'un peu de dérivé primaire quand on produit la nitration par NO^3H de dens. 1,075 (en tubes scellés). Il donne la réaction des pseudonitrols; par action de Br sur sa sol. alcaline, il fournit $(CH^3)_2CH.CBr(NO^2).CH^2.CH(CH^3)_2$, $d_0^{20} = 1,3211$; $d_0^{20} = 1,3033$.

Le dérivé dinitré tertiaire $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{NO}_2).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)_2$ s'obtient par chauffage prolongé à 120-125° avec NO_3H de dens. 1,075; il forme des cristaux qu'on purifie facilement par lavage à l'éther et recristallisation dans le benzène; f. 121-125°; inodore; peu sol. dans l'éther de pétrole, l'éther ordinaire, assez sol. dans le benzène, l'alcool, l'ac. acétique bouillant; ne se dissout pas dans les alcalis, ce qui démontre sa structure tertiaire. N'est pas réduit par Sn et HCl, mais bien par la poudre de Zn et l'ac. acétique; le rend. en diamine est env. 93 0/0 de la valeur théor.

La diamine $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{NH}_2).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)_2$ est un liquide incolore, odeur désagréable des amines, saveur brûlante; Eb. 186° sous 753 mm., assez sol. dans l'eau; $d_4^{20} = 0,8580$; $d_4^{14,5} = 0,8485$; $n_D^{14,5} = 1,45062$; MR=45,700. Ses principaux sels ont été étudiés.

Elle donne par le procédé de Baumann et Schotten un dérivé dibenzoylé $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NHCOC}_6\text{H}_5)_2$, f. 215°.

Nitration de l'isobutyliso-amyle. — Ce carbure se nitre bien par NO_3H de dens. 1,075, à 120°.

Le dérivé tertiaire $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{NO}_2).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ forme la majeure partie du produit, Eb. 113-115° sous 25 mm; $d_4^{20} = 0,9281$; $d_4^{18} = 0,9150$; $n_D^{18} = 1,42356$; MR=49,066.

Réduit par Sn et HCl, il donne avec un rend. presque théor. l'amine $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{NH}_2).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Eb. 165°, 5-166°, 5 sous 754 mm.; $d_4^{20} = 0,7860$; $d_4^{20} = 0,7533$; $n_D^{20} = 1,42455$; MR=44,24. Ses principaux sels ont été étudiés.

Pour obtenir les dérivés dinitrés, il suffit de chauffer plus longtemps le mélange de carbure et de NO_3H ($d=1,11$). Le dérivé ditertiaire $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{NO}_2).(\text{CH}_2)_3.\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)_2$, cristallise en aiguilles, f. 74-74°, 5, un peu sol. dans l'éther, sol. dans l'alcool, le benzène.

Il est réduit par la poudre de Zn et l'ac. acétique en l'amine $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{NH}_2).(\text{CH}_2)_3.\text{C}(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)_2$, liquide qui ne se solidifie pas à 15°; $d_4^{20} = 0,8554$; $d_4^{14,5} = 0,8388$; $n_D^{14,5} = 1,44812$; MR=50,435. Le chloroplatinate assez sol. dans l'eau est difficile à séparer du chlorhydrate. Le dérivé dibenzoylé $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH.COC}_6\text{H}_5)_2$ cristallise dans l'éther en fines aiguilles et dans l'alcool, par évaporation lente, en longues lamelles quadrangulaires, f. 159-160°. A. CORVISY.

Nitration des carbures saturés contenant deux groupes isopropyle ; M. J. KONOVALOF (XV) (Journ. Soc. phys. chim. R., t. 38, p. 124-141; 1906, fasc. 1). — *Nitration du di-isoamyle* $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. On a essayé la nitration de ce carbure en opérant dans diverses conditions de température et de concen-

tration de NO^3H . En général, la proportion des dérivés tertiaires est d'autant moindre que l'acide est plus concentré; il se forme toujours des dérivés primaires; quant aux dérivés secondaires, ils n'y sont parfois qu'à l'état de traces; leur quantité est plus grande quand on emploie un acide faible. Avec l'acide de dens. 1,38, on a constaté aussi la formation d'une aldéhyde $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}$. Jusqu'ici, on a étudié les dérivés mononitrés et un dérivé dinitré tertiaire.

Le dér. nitré primaire $(\text{CH}^3)^3\text{CH}-(\text{CH}^3)^4-\text{CH}(\text{CH}^3)\text{CH}^2\text{NO}^2$, retenant un peu de dérivé secondaire, bout à $125-127^\circ$ sous 17 mm., et à $235-237^\circ$, avec forte décomposition, sous la pression ordinaire; $d_0^{20} = 0,94176$; $d_0^{21} = 0,9246$; $n_D^{21} = 1,4426$; $\text{MR} = 53,567$. En réduisant par Sn et HCl, on obtient une amine et une aldéhyde la première non complètement étudiée.

L'aldéhyde $(\text{CH}^3)^3\text{CH}-(\text{CH}^3)^4-\text{CH}(\text{CH}^3)\text{CHO}$ se forme dans la réduction du dérivé nitré primaire et aussi dans la nitration par NO^3H concentré; on la purifie en la transformant dans le composé bisulfite $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}.\text{NaHSO}^3$. Elle bout à $184^\circ,5-185^\circ$ sous 744 mm.; $d_0^{20} = 0,8356$; $d_0^{20} = 0,8204$. Elle réagit avec la phénylhydrazine, mais on n'a pas obtenu d'hydrazone cristallisée; elle donne la réaction avec NO^3Ag ammoniacal et avec l'ac. fuchsine-sulfureux.

Le dér. nitré secondaire $(\text{CH}^3)^3\text{CH}-\text{CH}(\text{NO}^2)-(\text{CH}^3)^3-\text{CH}(\text{CH}^3)^2$, ou bien $(\text{CH}^3)^3\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{NO}^2).(\text{CH}^3)^2.\text{CH}(\text{CH}^3)^2$, se forme mélangé d'un peu de dérivé primaire par nitration au moyen d'ac. nitrique faible; Eb. $129-132^\circ$ sous 25 mm.; $d_0^{20} = 0,9115$. Réduit par Sn et HCl il donne l'amine corresp.; Eb. $190-192^\circ$; $d_0^{20} = 0,7934$.

Le chlorhydrate, l'azotate, le chloraurate de cette amine ne cristallisent pas; le chloroplatinate cristallise dans l'alcool sous forme d'aiguilles.

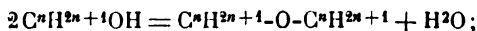
Le nitrodi-isoamyle tertiaire $(\text{CH}^3)^3\text{C}(\text{NO}^2)-(\text{CH}^3)^4-\text{CH}(\text{CH}^3)^2$ s'obtient avec bon rendem. en nitrant le carbure au moyen de NO^3H de dens. 1,075, à 110° . Liquide incolore, faible odeur agréable rappelant celle du carbure; se solidifie dans le mélange de CO^2 solide et d'éther; Eb. $135-137^\circ$ avec décomposition partielle sous 749 mm.; $d_0^{20} = 0,9092$; $n_D^{20} = 1,4357$; $\text{MR} = 53,743$. Il réagit avec Na métallique s'il est en sol. dans l'éther ou dans le benzène. Par Sn et HCl, ce dérivé nitré se transforme en l'amine correspondante. Celle-ci bout à 190° sous 758 mm.; $d_0^{24} = 0,7815$; $n_D^{20} = 1,42793$; $\text{MR} = 51,677$. — Son chloroplatinate cristallise en minces et grandes écailles dorées, avec reflet nacré; il est plus sol. dans l'eau que le chloroplatinate de l'amine secondaire.

Le dér. dinitré tertiaire $(\text{CH}^3)^3\text{C}(\text{NO}^2)-(\text{CH}^3)^4-\text{C}(\text{NO}^2)(\text{CH}^3)^2$

s'obtient en nitrant le carbure par NO^3H de dens 1,075, le mélange étant maintenu pendant 40 heures à $120-125^\circ$; on peut facilement le préparer au moyen du dérivé mononitré tertiaire. Il crist. dans le benzène en prismes quadratiques incolores, f. à $101^\circ,5-102^\circ$; il se volatilise un peu au-dessus de son pt. de fusion et se décompose en partie. Il est sol. dans le benzène, moins sol. dans l'éther, moins encore dans l'éther de pétrole ; insol. dans l'eau, les alcalis, les acides faibles. La chaleur de combustion moléc. est de 1513,65 cal. La sol. étherée chauffée avec Na à $100-110^\circ$, pendant 16 heures, en tubes scellés, fournit un mélange de carbures, Eb. $165-170^\circ$, à odeur d'essence de citron, dont la composition est comprise entre $\text{C}^{10}\text{H}^{20}$ et $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$. Réduit par la poudre de Zn et l'ac. acétique, le dérivé dinitrése transforme en la diamine $(\text{CH}^3)^2\text{C}(\text{NH}^2).(\text{CH}^3)^4.\text{C}(\text{NH}^2)(\text{CH}^3)^2$, avec un rendem. de 94 0/0 de la théorie. Cristaux, F. 31° ; Eb. $228^\circ,5$ sous 747 mm. ; subit la surfusion ; $d_4^{25} = 0,8344$; $n_D^{25} = 1,44859$; MR = 55,22. Assez sol. dans l'eau ; les alcalis caustiques la pptent de sa sol. aq. ; absorbe CO^2 et forme un sel solide. Les principaux sels de cette amine ont été étudiés ; la composition du chloroplatinate et du dérivé benzoylé a été établie par l'analyse.

A. GORVISY.

Réactions catalytiques à hautes températures et sous fortes pressions ; influence de la pression (X) ; V. I. IPATIEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 63-75 ; 1906, fasc. 1). — Dans la décomposition des alcools en vase clos sous l'influence de l'alumine comme catalyseur, on observe que sous de fortes pressions la décomposition catalytique est moindre. Pour les alcools primaires, outre que la vitesse de la réaction diminue, la décomposition, à une certaine température, s'arrête à la première phase et produit un éther oxyde :



c'est une décomposition à volume constant.

Avec le fer comme catalyseur, c'est surtout une diminution de la vitesse de réaction qu'on observe. Pour préciser le rôle de la pression, des expériences avec Fe comme catalyseur ont été faites sur l'alcool éthylique en produisant la pression dans l'appareil, soit par les produits gazeux de la décomposition, soit en y comprimant d'abord des gaz quelconques, $\text{H}, \text{CO}^2, \text{N}$, à une certaine pression initiale ; de toute façon, la pression sous laquelle se faisait la décomposition, vers 450 ou 500° , était en général supérieure à 200 atm.

De nombreuses expériences ont montré que la décomposition de l'alcool à 450° sous 200 atm., est sensiblement la même si l'on a d'abord comprimé N dans l'appareil sous 58 atm. ou bien si la pression résulte seulement des gaz et des vapeurs de la matière soumise à la réaction. CO^2 , comprimé à 50 atm., n'exerce pas non plus d'influence. Il n'en est pas de même de H, parce que sous pression ce gaz exerce une action réductrice sur l'alcool et sur les produits de la décomposition. On ne peut donc, si l'on veut étudier l'effet de la pression sur la catalyse, employer H comprimé.

Lorsque la réaction a été faite à une température pas trop élevée (inférieure à 600°); on trouve à la partie inférieure du liquide restant (formé surtout d'alcool non décomposé, d'eau et d'aldéhyde) un liquide huileux transparent, insoluble dans la couche supérieure, formé de carbures C^nH^{2n} . Ce liquide est formé par la condensation de C^2H^4 , ainsi que l'auteur s'en est assuré par des expériences directes. L'éthylène comprimé dans l'appareil se transforme rapidement au-dessus de 400° en carbures C^nH^{2n} supérieurs. En présence de H, il se forme des carbures saturés, mais il y a toujours une petite portion de C^nH^{2n} .

A. CORVISY.

Réactions catalytiques à hautes températures et sous fortes pressions ; réduction catalytique (XI) ; V. I. IPATIEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 75-92 ; 1906, fasc. 1). — Pour élucider la question de la réversibilité de la décomposition catalytique des alcools, l'auteur a entrepris des expériences sur la réduction des aldéhydes et des cétones en vase clos, sous de fortes pressions, au moyen de H comprimé et en présence de catalyseurs, comme Fe, Ni, Cu et Al. Bien que toutes ces expériences ne soient pas encore terminées, elles ont déjà fourni quelques résultats.

L'acétone, chauffée à 400° avec H comprimé à 101 atm., en présence de Fe, est réduite en alcool isopropylique, qui lui-même peut être réduit à son tour ; cette réaction est limitée. L'aldéhyde acétique, dans des conditions analogues, est en partie résinifiée et en partie décomposée en CO et CH^4 .

Pour éviter ces transformations des aldéhydes, on prend comme catalyseur Ni réduit, qui permet d'opérer à plus basse température : 3 ou 4 gr. de Ni réduit sont introduits dans l'appareil ; on y verse une cétone, on y comprime un excès de H et on chauffe vers 200° ; la réaction de réduction est totale et on obtient un alcool secondaire très pur. L'auteur estime que les conditions sont ici différentes de celles de Sabatier et Senderens ; il est inutile que Ni soit absolument pur. Cette méthode permet de réduire un grand

nombre de substances qu'on ne pourrait faire passer dans le tube à Ni réduit. Les réductions sont plus lentes pour les composés oxygénés que pour les carbures d'hydrogène. L'auteur a jusqu'ici effectué la réduction des composés suivants : méthyléthylcétone en méthyléthylcarbinol ; acétone en alcool isopropylique ; aldéhyde benzoïque en toluène et hexahydrotoluène ; alcool benzylique en toluène et hexahydrotoluène ; benzoïne en dibenzyle ; benzène en hexahydrobenzène ; phénol en hexahydrophénol et parfois en cyclohexanone ; hydroquinone en quinite ; camphre en bornéol.

Il est à remarquer qu'avec les cétones on obtient les alcools secondaires très purs ; c'est un excellent moyen de préparation de ces derniers. Les aldéhydes aromatiques ne fournissent pas d'alcools, mais des carbures aromatiques qui peuvent eux-mêmes s'hydrogéner en carbures polyméthyléniques.

Les alcools de la série grasse chauffés vers 300° avec Ni et H sous forte pression sont transformés en aldéhydes et carbures saturés corresp. Chauffés à 210° sous H comprimé, ils donnent les mêmes produits et CO en plus.

Dans la réduction des aldéhydes par H comprimé en présence de Ni, il ne faut pas dépasser 290°, car à cette température commence la décomposition de l'aldéhyde et de l'alcool.

On a aussi étudié la réduction par H en présence d'autres catalyseurs pour diverses substances dont le point d'éb. est trop élevé pour qu'on puisse leur appliquer la méthode de Sabatier et Sendereus. Voici les résultats généraux obtenus :

L'hydrogénation du noyau benzénique ne se fait pas par H sous forte pression (220 atm.) et à haute température (vers 420°) en présence de Cu réduit, de Al pulvérisé ou de Fe ; elle se fait lentement en présence de Ni ; la réaction est surtout très lente pour les phénols mono-atomiques et diatomiques. On peut employer cette méthode pour transformer le benzène en hexahydrobenzène chimiquement pur. L'hexaméthylène chauffé avec Fe, soit sous la pression ordinaire, soit sous forte pression, se décompose en benzène et H. L'hexahydrophénol et le menthol en présence de Fe perdent 2H et se transforment en cyclohexanone et en menthone.

A. CORVISY.

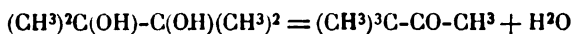
Réactions catalytiques à hautes températures et sous fortes pressions ; déshydratation par l'alumine comme catalyseur (XII) ; V. J. IPATIEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 92-97 ; 1906, fasc. 1). — Si l'on fait passer l'oxyde d'iso-amyle ($C^3H^{11}O$)²O sur Al^2O^3 chauffé à 400-450°, il se forme de l'eau et

de l'iso amylène C^5H^{10} . Cet éther chauffé à 400° sous forte pression en présence de Al^2O^3 , pendant 12 heures, se décompose de même, la réaction est limitée; au bout de 7 heures, la pression ne varie plus. Une partie de l'oxyde est transformé en alcool par action de l'eau provenant de la décomposition d'une autre portion. — L'alcool amylique, dans les mêmes conditions, fournit de même de l'amylène et de l'eau. L'introduction d'une certaine quantité d'eau ne change pas la marche de la catalyse. L'amylène formé sous fortes pressions est composé des mêmes isomères que celui qui provient de l'alcool et de l'éther iso-amylique, sous la pression ordinaire. L'isopropyléthylène sous forte pression, à $480-500^\circ$, sous l'influence de Al^2O^3 s'isomérisé en triméthyléthylène.

L'aldéhyde acétique passant sur Al^2O^3 chauffé à $420-480^\circ$ dans un tube de Cu n'est presque pas altérée; le produit renferme de la paraldéhyde. — L'aldéhyde isobutyrique, dans les mêmes conditions, fournit un peu de produits gazeux; elle reste en partie inaltérée et une partie est transformée en paraldéhyde isobutyrique.

La décomposition du glycol sous l'influence de Al^2O^3 se fait très bien à 400° sous la pression ordinaire ou bien sous forte pression; les produits sont de l'eau et un mélange d'aldéhyde acétique, de paraldéhyde et d'un peu d'aldéhyde crotonique.

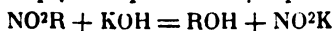
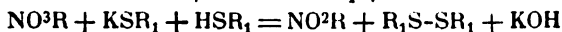
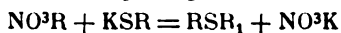
La pinacone à $300-320^\circ$, dans l'appareil à haute pression, donne de la pinacoline et de l'eau :



Les alcools cycliques avec OH dans le noyau au voisinage d'un groupe CH^3 perdent H^2O sous l'influence de Al^2O^3 et donnent avec bon rend. un carbure cyclique non saturé. L'hexahydro-phénol a fourni le tétrahydrobenzène C^6H^{10} , le bornéol, le bornylène, et le menthol, le menthène.

A. CORVSY.

Sur la saponification alcaline des nitrates alcooliques et sur la constitution de l'acide azotique ; P. KLASON et T. CARLSON (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4188-4191 ; 26.10.1907). — Les auteurs étudient et discutent mathématiquement les vitesses de saponification à 70° des nitrates alcooliques par la lessive de potasse, en présence de mercaptans et particulièrement de KSC^6H^5 ; cette addition accélère beaucoup la réaction et empêche la formation de résines aldéhydiques. Les réactions principales sont :

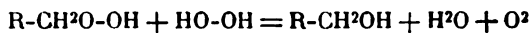


et aussi : $NO^3R + KOH = RO-OH + NO^2K$

ce qui tend à faire admettre, pour l'ac. azotique, la formule d'un vrai peroxyde avec le groupement O.O (voir aussi *ibid.*, t. 39, p. 2754).

L. BOURGEOIS.

Sur la saponification alcaline des nitrates alcooliques, en présence d'eau oxygénée; T. CARLSON (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4191-4194; 26.10.1907). — L'addition de H_2O_2 à un mélange d'un nitrate alcoolique et de lessive alcaline accélère la saponification et surtout empêche la formation de produits résineux aldéhydiques, avec destruction du radical, en sorte qu'alors on retrouve l'alcool régénéré de l'éther nitrique (par ex. notamment la cellulose de la nitrocellulose). Il y a en même temps dégagement d'oxygène emprunté au peroxyde formé d'abord :



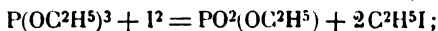
L'auteur a, de plus, constaté (voir le mémoire précédent) que le nitrate de benzyle, traité par KOH en présence de $KSCN$, fournit quantitativement du *sulfure de phényle et de benzoyle*, $C_6H_5CO.SCN$, lamelles rhombiques incolores fus. à 40°.

L. BOURGEOIS.

Sur la structure de l'acide phosphoreux et de ses dérivés; A. E. ARBOUSOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 161-228; 1906, fasc. 1). — L'auteur fait d'abord l'historique des travaux qui ont été faits sur les propriétés et la constitution de l'acide phosphoreux. Il s'occupe ensuite de la préparation des éthers de formule générale $P(OR)_3$.

Pour obtenir $P(OC_2H_5)_3$, il traite l'éthylate de Na pur et exempt d'alcool par PCl_3 , en évitant soigneusement l'accès de l'air et de l'humidité. Le produit a été soumis à la distillation fractionnée. La portion qui distille à 48° sous 11 mm. a la composition $P(OC_2H_5)_3$. Liquide incolore, mobile, d'une odeur caractéristique agréable; Eb. 155°, 5-156°, 5 sous 741 mm.; $d_4^{20}=0,9777$; $d_4^{17}=0,9605$; insol. dans l'eau, sol. dans l'éther, l'alcool, l'éther de pétrole et autres solvants organiques; il possède des propriétés décolorantes; la cryoscopie dans le benzène a donné 154 pour poids moléc. (au lieu de 166). — Saponifié par une sol. conc. de KOH (chauffant à 100° pendant 10 heures), ce produit ne donne pas les réactions des phosphates; il réduit $HgCl_2$ en $HgCl$, ppte Ag de $AgNO_3$. La saponification par $Ba(OH)_2$ donne des cristaux de phosphite de Ba. NO_3H conc. oxyde immédiatement $P(OC_2H_5)_3$ avec grand dégagement

de chaleur et production de vapeurs nitreuses; Br est immédiatement décoloré; I réagit selon l'équation



le rendt. en C^2H^5I est presque théorique.

La fraction des produits de PCl^3 sur C^2H^5ONa bouillant à 72° , 25 sous 11 mm. est l'éther $P(OC^2H^5)^2OH$; $d_0^\circ = 1,0912$; $d_0^{20} = 1,0722$; Eb. $187-188^\circ$ sous $754^{mm},5$; les const. de ce corps sont celles qui ont été trouvées par divers observateurs.

La fraction qui distille à $98^\circ-98^\circ,5$ sous 13 mm. est l'éther de l'ac. phosphorique $PO(OC^2H^5)^3$. Ainsi les produits principaux de l'action de PCl^3 sur C^2H^5ONa sont $P(OC^2H^5)^3$, $P(OC^2H^5)^2OH$ et $PO(OC^2H^5)^3$.

Traitant le méthylate CH^3ONa (bien pur et exempt d'alcool) par PCl^3 et fractionnant sous pression réduite, l'auteur a de même séparé les éthers $P(OCH^3)^3$, $P(OCH^3)^2OH$ et $PO(OCH^3)^3$.

$P(OCH^3)^3$ est un liquide mobile, incolore, volatil, très réfringent, d'une odeur particulière et caractéristique, provoquant les nausées et le vertige. Il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur, mais en éprouvant une transformat. chimique; il jouit de propriétés décolorantes; $d_0^\circ = 1,0790$; $d_0^{20} = 1,0540$; Eb. $111^\circ-112^\circ$ sous $753^{mm},7$. L'ac. nitrique conc. l'oxyde énergiquement avec dégagement de chaleur et de lumière; Br s'y décolore immédiatement et on perçoit l'odeur de CH^3Br . Si on brûle ce corps par CuO dans le tube à analyse, il se forme sur la paroi intérieure du tube un enduit brillant, un miroir de Cu métallique. Les propriétés de cet éther sont donc bien différentes de celles qu'avait indiquées Jaehne (*Lieb. Ann.*, t. 256, p. 281).

L'éther de l'alcool isopropylique normal a été préparé de la même façon que ceux des alcools éthylique et méthylique. $P(OC^3H^7)^3$ est un liquide mobile, incolore, d'odeur agréable, insol. dans l'eau; Eb. $206-207^\circ$ sous $759^{mm},3$; $d_0^\circ = 0,9705$; $d_0^{21,5} = 0,9503$. Ses propriétés chimiques sont analogues à celles de ses homologues.

L'éther $P(OC^3H^7)^2OH$ est un liquide mobile, incolore, d'une faible odeur agréable; $d_0^\circ = 1,0366$; $d_0^{20} = 1,0207$.

L'éther $P(OC^3H^7)^3$ de l'alcool isopropylique est aussi un liquide mobile, incolore, d'odeur agréable, rappelant un peu le camphre et le menthol; insol. dans l'eau; $d_0^\circ = 0,9361$; $d_0^{28,5} = 0,9187$.

Des produits de la réaction de PCl^3 sur l'isobutylate de Na, on n'a pas réussi à séparer $P(OC^4H^9)^3$ à l'état de pureté par distillation fractionnée; on a obtenu un liquide bouillant à $103^\circ,5-104^\circ$

sous 10 mm., $d_0^0 = 0,9280$, $d_0^{18} = 0,9141$, qui d'après l'analyse est un mél. équimoléc. ou bien une combinaison de $P(OC^4H^9)^3$ et de $P(OC^4H^9)^2OH$; la cryoscopie dans le benzène indique un poids moléc. qui serait la moyenne de $P(OC^4H^9)^3$ et $P(OC^4H^9)^2OH$.

L'auteur a ainsi préparé un certain nombre d'éthers $P(OR)^3$ qu'on n'avait pas encore obtenus à l'état de pureté. Le mode de préparation est assez pénible et délicat ; pour le détail, voir le mém. original.

A. CORVISY.

Etudes sur la fermentation (2^e partie). Le mécanisme de la fermentation alcoolique ; A. SLATOR (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 217-242 ; 2.1908). — L'auteur a mesuré la vitesse de transformation de divers sucres : dextrose, lévulose, galactose et mannose, en alcool et acide carbonique par l'action de la levure vivante et en opérant de la manière qu'il avait précédemment décrite (*Chem. Soc.*, t. 89, p. 128 ; *Bulletin*, 3^e série, t. 36, p. 1293) ; il est arrivé aux principaux résultats suivants :

1^o La proportion de sucre fermenté pour les sucres ci-dessus est sensiblement indépendante de la concentration entre les limites de 1 à 10 gr. pour 100 cc. ; 2^o La fermentation du dextrose et du lévulose a lieu avec une vitesse à peu près égale dans toutes les conditions ; 3^o le coefficient température est presque le même dans le cas de la fermentation du dextrose, du lévulose et du mannose ; mais il est un peu plus faible dans le cas de la fermentation du galactose ; 4^o plusieurs types de levures, peut-être même toutes les levures, sont incapables de faire fermenter le galactose, à moins qu'on n'ait fait développer la levure en présence de ce sucre ; 5^o la proportion de sucre fermenté varie fortement du dextrose au mannose, suivant le traitement que la levure a subi ; 6^o quand deux sucres fermentent simultanément dans la même solution, il y a conflit entre les réactions ; 7^o la vitesse de la fermentation par la levure vivante peut être facilement abaissée par l'addition de certains agents, mais ne peut pas être sensiblement augmentée ; 8^o Il est vraisemblable que la fermentation des sucres au moyen de levures préparées suit la même marche générale que celle par la levure normale, mais la réaction est fortement compliquée par des transformations secondaires.

Ces résultats peuvent s'expliquer par la décomposition d'un composé stable formé entre l'enzyme et le sucre, et qui intervient principalement dans la vitesse de fermentation. Il existe vraisemblablement trois enzymes dans la levure qui fait fermenter les quatre sucres : la glucozymase agissant sur le dextrose et le

lévulose, la galactozymase, agissant sur le galactose et la mannose, agissant sur la mannose.

A. HÉBERT.

L'influence de la lumière et du cuivre sur la fermentation ; J. E. PURVIS et W.-A.-R. WILKS (*Chem. News.*, t. 97, p. 79-81 et 87-89 ; 2.1908). — L'auteur a étudié l'effet que produisent la lumière ou les spectres de couleur variée sur une fermentation normale conduite dans des vases de cuivre stérilisés, dans des vases de verre stérilisés et dans des vases de verre et de cuivre non stérilisés. Cette influence était déduite des déterminations de l'activité optique, du pouvoir réducteur, de l'azote contenu, de l'acidité et du poids spécifique de la solution fermentée distillée. On est arrivé aux résultats généraux suivants : 1° la fermentation, conduite dans des vases de verre stérilisés ou non, sous l'influence, de spectres de couleur variée, ou de la lumière blanche, ou de l'obscurité, n'est pas notablement influencée ; 2° la fermentation, conduite dans des vases en cuivre, les autres conditions étant les mêmes, est considérablement influencée par suite de la quantité de cuivre qui se dissout selon les conditions ; 3° la composition originale du moût influe également beaucoup sur les résultats de l'expérience.

A. HÉBERT.

Sur le sulfate de chlorométhyle ; J. HOUBEN et Hans R. ARNOLD (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4306-4310 ; 9.11.1907). — La grande facilité avec laquelle réagit le sulfate de méthyle a engagé les auteurs à préparer un composé analogue dans lequel le groupe CH_3 serait substitué, ce qui permettrait d'introduire ce même groupe dans les combinaisons organiques. Après quelques tâtonnements ils ont trouvé que l'on pouvait, p. ex., préparer le *sulfate de chlorométhyle* en faisant réagir SO_3 sur l'éther diméthylique monochloré : $\text{SO}_3 + \text{Cl}-\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$.

L'éther ci-dessus étant introduit dans un ballon à distiller maintenu dans un mélange réfrigérant, on y fait arriver des vapeurs de SO_3 , puis on chasse l'excès d'anhydride en chauffant sous pression réduite. Le produit de la réaction est une huile lourde, foncée, que l'on distille dans le vide ; le *sulfate de chlorométhyle* est un liq. incolore, $\text{Eb}_{18} = 92^\circ$, $\text{D}_{18} = 1.473$. Il est assez stable à l'air ; l'eau le décompose lentement à la t. ord. en acide méthylsulfurique, formaldéhyde et acide chlorhydrique ; il réagit très facilement.

Les auteurs ont encore essayé de préparer le sulfate de dichlorométhyle $\text{SO}_4(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ par l'action de SO_3 sur l'éther diméthylique dichloré $\text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ déjà décrit par Descudé (*Bull. Acad. R.*

Belge, 1906, p. 206) sans avoir pu obtenir jusqu'ici une substance complètement homogène.

F. REVERDIN.

Sur le diméthylcétol ; O. DIELS et E. STEPHAN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4336-4340; 1907). — Le diméthylcétol $\text{CH}_3\text{-CH(OH)CO-CH}_3$ découvert par von Pechmann s'obtient le mieux par réduction du diacétyle. Les auteurs, désirant soumettre ce composé à une nouvelle étude, ont d'abord cherché à améliorer sa préparation ainsi que celle du diacétyle lui-même. Ils sont arrivés, en modifiant le procédé connu de préparation du diacétyle, à obtenir avec 4 kgs de méthyléthylcétone, 1^k,300 de diacétyle pur. La réduction opérée dans les conditions indiquées par l'auteur fournit 45 0/0 du rendement théorique en céto.

Von Pechmann et Dahl avaient observé la formation de deux modifications solides, polymères du céto, l'une fus. à 126-128° et l'autre fus. à 94-98°, et ils n'avaient pu en déterminer le poids moléculaire. Les auteurs contestent en partie l'exactitude de ces observations ; le diméthylcétol abandonné 3 mois et demi en ballon fermé se transforme en une masse solide, qui après crist. fond à 95°,5 et correspond à la formule $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}^4$. Le même composé, maintenu froid et soumis à l'action d'une petite quantité de zinc granulé, fournit une autre modification fus. à 85°,5 correspondant à la même formule ; on peut transformer l'une des modifications dans l'autre. Ces deux substances lavées avec de l'éther ont une tendance marquée à passer de nouveau à la forme monomoléculaire et c'est sans doute cette action de l'éther qui avait entravé autrefois la détermination du poids moléculaire, car on avait utilisé ce réactif dans le but de purifier les produits. Le diméthylcétol étant trop sensible envers beaucoup de réactifs, les auteurs se sont servis pour les recherches qu'ils ont entreprises de son *dérivé benzoylé*. Ce composé obtenu par l'action du chlorure de benzoyle sur une solution maintenue froide de diméthylcétol dans la pyridine est un liquide incolore, fortement réfringent, peu mobile, d'une odeur forte et caractéristique rappelant celle de l'essence de cèdre, il est miscible à la plupart des dissolvants organiques, presque insol. dans l'eau et la ligroïne.

F. REVERDIN.

Sur la cobalti-aminonitritodiméthylglyoximine ; L. A. TSCHUGAEFF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 7; Proc.-verb. des séances; 1906, fasc. 1). — Traitant la diméthylglyoxime $\text{CH}_3\text{.C(=NOH).C(=NOH).CH}_3$ par le chlorure xanthocobaltique $[\text{Co.5NH}_3\text{.NO}^+]\text{Cl}$ en présence de l'acétate d'ammonium, l'auteur

a obtenu un composé répondant à la formule $[\text{Co.NH}^3.\text{NO}^3.\text{DDH}^3]$, où D représente le résidu de la diméthylglyoxime. Ce sont de petits cristaux prismatiques bien formés, peu sol. dans l'eau, de couleur jaune brun. Les groupes NOH ne sont pas ionisés; la cond. électrique est très faible; pour $v = 2000$ litres, $\mu = 0,5$.

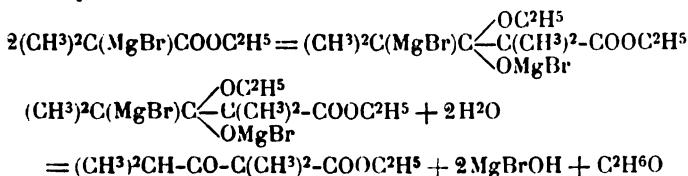
A. CORVISOY.

Les constantes d'éthérification des acides gras normaux ;
J.-J. SUDBOROUGH et J.-M. GITTINS *Chem. Soc.*, t. 93, p. 210-217; 2.1908. — Les auteurs ont déterminé les constantes d'éthérification de quatorze des acides gras les plus communs et allant de l'acide formique à l'acide stéarique. Les valeurs trouvées à 15° pour l'alcool méthylique sont les suivantes :

Acide formique.....	1124,0	Acide <i>n</i> -caprylique.....	51,6
— acétique.....	104,0	— pélargonique... ..	53,6
— propionique.....	91,9	— caprique.....	51,8
— <i>n</i> -butyrique.....	50,0	— laurique.....	52,9
— <i>n</i> -valérique.....	53,5	— myristique.....	52,5
— <i>n</i> -caproïque.....	51,5	— palmitique.....	49,7
— <i>n</i> -hétylique.....	52,5	— stéarique.....	53,7

A. HÉBERT.

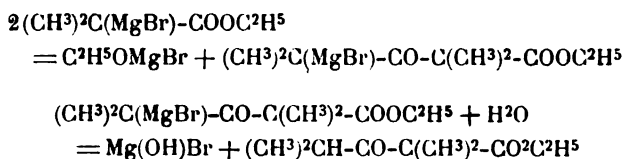
Action du magnésium sur l'éther de l'acide bromo-isobutyrique ; I. SALKIND (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 97-103; 1907, fasc. 1). — En présence d'une trace de I, Mg réagit facilement sur les éthers des acides gras bromosubstitués en sol. dans l'éther; la réaction est très vive si l'on ne refroidit par de l'eau glacée; on peut aussi la modérer par addition de chlorure d'acétyle. Il se dissout environ un atome de Mg par moléc. d'éther bromé. L'auteur n'a étudié que les produits de la réaction de l'acide bromoisobutyrique. Après dissolution de Mg, le magnésien a été décomposé par l'eau acidulée, de la façon habituelle, et le produit formé a été fractionné. La portion principale (Eb. 199-201°) a sensiblement la composition $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^3$, mais elle retient une petite quant. de Br. Saponifiée par l'éthylate de Na à chaud, elle donne de l'isobutyrate de Na. La composition et cette réaction permettent de supposer que ce corps est l'isobutyrylisobutyrate d'éthyle, formé suivant les réactions :



Saponifié par un alcali faible, cet éther fournit de la diisopropylcétone.

A. CORVISY.

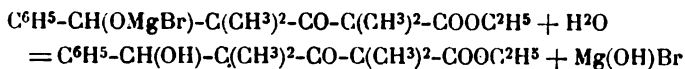
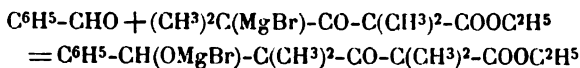
Action du magnésium sur les éthers des acides bromés et sur les mélanges de ces éthers avec des aldéhydes; I. TSELTNER et S. RÉFORMATSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 103-109; 1906, fasc. 1). — L'action de Mg sur l'éther de l'acide bromisobutyrique a été étudiée dans des conditions un peu différentes de celles de Salkind. Sur Mg, on versait une solution de l'éther bromé dans un mélange d'éther et de benzène; après dissol. du Mg, on ajoutait du benzène de façon qu'en chauffant le mélange tout le composé organo-magnésien formé pût se dissoudre. Par refroidissement, on obtenait un produit cristallisé qui, lavé à l'éther, puis au benzène, et desséché, a la composition $C^6H^{11}MgBrO^2$. Ce corps traité par l'eau donne un ppté de $Mg(OH)^2$ et une huile dont la portion bouillant à $202^{\circ}5-203^{\circ}$ a la composition $C^{10}H^{18}O^3$; cette formule est conforme au résultat fourni par la cryoscopie dans le benzène. Elle peut s'expliquer, en admettant que le composé magnésien est $C^{12}H^{22}Mg^2Br^2O^4$, suivant la réaction déjà indiquée par Salkind. Les auteurs croient cependant que le composé $C^{10}H^{18}O^3$ peut se former d'après les équations :



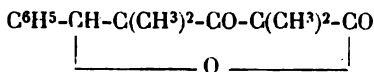
On a commencé l'étude du produit anormal de l'action de Mg sur le mélange des éthers bromés (bromacétique, bromopropionique, bromobutyrique, bromisobutyrique, bromisovalérique) avec les aldéhydes (benzoïque, *p*-toluique, cuminique et anisique). L'éther bromé dissous dans le mélange d'éther ordinaire et de benzène est versé sur Mg; la réaction est rapide; quand tout Mg est dissous, on ajoute l'aldéhyde goutte à goutte et on modère la réaction en refroidissant. Après décomposition par l'eau acidulée, on épuise par l'éther qui extrait un produit cristallisable.

Avec l'éther bromisobutyrique et l'aldéhyde benzoïque, on a obtenu un corps fusible à $134-135^{\circ}$, insol. dans l'eau, sol. dans l'éther, pour lequel l'analyse et l'étude cryoscopique indiquent la formule $C^{15}H^{18}O^3$. Il résulte de l'action de l'aldéhyde sur le com-

posé organo-magnésien. Si l'on admet l'explication précédente, on a :



Cet éther $\text{C}^{17}\text{H}^{24}\text{O}^4$ perd $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ et se transforme en lactone



Avec l'aldéhyde *p*-toluique, on obtient un composé analogue $\text{C}^{16}\text{H}^{20}\text{O}^3$, f. 138-139°. Ces produits ne sont pas encore complètement étudiés.

A. CORVISY.

Sur un produit résultant de la soudure de deux résidus de l'éther dicarboxyglutaconique ; M. GUTHZEIT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4043 ; 26.10.1907). — E. Hartmann a obtenu, en chauffant le dérivé monobromé de l'éther dicarboxyglutaconique avec le dérivé sodé de ce même éther, en présence de xylène, un produit bien cristallisé, F. 86°, qui a dû se former en vertu de l'équation :



Ce composé se forme encore par l'action de l'iode sur le dérivé sodé ci-dessus en présence de toluène, ainsi qu'en faisant bouillir longtemps une solution benzénique du sel de Cu de l'éther avec du soufre finement divisé. D'après ses propriétés, ce composé ne doit pas renfermer de doubles liaisons ; l'éthylate de sodium réagit avec lui déjà à froid. L'auteur se réserve l'étude de ce sujet.

F. REVERDIN.

Sur la corrélation entre la nature chimique des amines et leur propriété de former des combinaisons complexes ; L. A. TSCHUGAEFF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 9-12 ; Proc.-verb. des séances ; 1906, fasc. 1). — L'auteur a démontré que le dérivé cuprique de la succinimide $(\text{Su})^2\text{Cu}$ (Su = résidu $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2\text{N}$ de la succinimide) s'unit facilement à deux mol. de NH^3 ou d'amines primaires, en formant une série de composés caractéristiques de couleur rouge, répondant à la composition $(\text{Su})^2\text{Cu} \cdot 2\text{A}$. Les amines secondaires forment des composés analogues, mais très peu stables et seulement dans un petit nombre de cas. Les amines

tertiaires ne s'unissent pas du tout à $(\text{Su})^2\text{Cu}$. Il n'y a exception que pour quelques amines hétérocycliques, avec N dans le noyau pyridique, qui se comportent comme les amines primaires.

L'auteur a cherché s'il y avait une relation entre cette propriété et la constitution des amines et il a étudié l'action (jusqu'ici seulement au point de vue quantitatif) des diverses amines sur les sels de Cu, Ag et Pt.

I. Avec les amines primaires CH^3NH^2 , $\text{C}^2\text{H}^5\text{NH}^2$, $\text{C}^3\text{H}^7\text{NH}^2$ (norm.), $(\text{CH}^3)^2\text{CH}-\text{CH}^2\text{NH}^2$, $\text{C}^3\text{H}^{11}\text{NH}^2$ (norm.) et $\text{C}^3\text{H}^5\text{NH}^2$, une sol. ét. de CuCl^2 donne d'abord un ppté bleu verdâtre d'oxyde de Cu, soluble en bleu foncé dans un excès de réactif. La diméthylamine $(\text{CH}^3)^2\text{NH}$, dans ces conditions, donne avec CuCl^2 un ppté d'hydrate insol. dans un excès de réactif. Un peu de Cu se dissout cependant, car la liqueur filtrée est bleu pâle. Les amines tertiaires $(\text{CH}^3)^3\text{N}$, $(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{N}$, $(\text{C}^3\text{H}^7)^3\text{N}$, etc., ne redissolvent pas $\text{Cu}(\text{OH})^2$ ppté. Enfin, la pyridine donne avec CuCl^2 des sol. vert foncé contenant des complexes déjà connus.

II. Les sels de Ag se comportent presque comme ceux de Cu. — Avec les amines primaires CH^3NH^2 , $\text{C}^2\text{H}^5\text{NH}^2$, $\text{C}^3\text{H}^5\text{NH}^2$, $\text{C}^3\text{H}^{11}\text{NH}^2$ (norm.), $(\text{CH}^3)^2(\text{C}^2\text{H}^5)\text{CNH}^2$, etc., la sol. de NO^3Ag donne des pptés de Ag^2O sol. dans un excès de réactif. — Les amines secondaires, p. ex. $(\text{CH}^3)^2\text{NH}$, $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{NH}$, etc., donnent avec NO^3Ag des pptés de Ag^2O peu sol. dans un excès. Enfin, les amines tertiaires $(\text{CH}^3)^3\text{N}$, $(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{N}$, etc., donnent des pptés presque insol. dans un excès. La pyridine donne des composés déjà connus.

III. On observe presque la même chose avec les dérivés du Pt divalent. Les amines primaires réagissent sur PtCl^2 ou sur K^2PtCl^4 presque aussi facilement que NH^3 . Avec un excès d'amine (CH^3NH^2 ou $\text{C}^2\text{H}^5\text{NH}^2$), on peut en chauffant qq. minutes au B.-M. transformer complètement K^2PtCl^4 en sel du premier type de Reiset $\text{Pt}.\text{4ACl}^2$. Les amines tertiaires $(\text{CH}^3)^3\text{N}$ et $(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{N}$ ne forment pas du tout de complexes dans ces conditions; Pt se sépare sous forme de dépôt noir insol. dans les acides. Il se produit une réduction probablement par les radicaux alcooliques de l'amine, car avec $(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{N}$, on perçoit nettement l'odeur d'aldéhyde.

Ces faits semblent démontrer que, malgré l'opinion généralement admise à la suite des travaux de Jørgensen sur les bases platino-pyridiques, la faculté d'une amine de s'unir aux sels métallique et de former des ammoniures dépend du nombre des atomes de H directement unis à N. Les amines tertiaires aliphatiques sont

dépourvues de cette propriété. La pyridine, amine hétérocyclique, fait exception.

A. CORVISY.

Notes sur les constituants immédiats de la houille ; P. P. BEDSON (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 147-150 ; 2.1908). — L'auteur a soumis la houille finement pulvérisée à l'extraction par la pyridine à chaud et en a retiré, suivant les espèces, de 22 à 33 0/0 d'un corps solide soluble dans ce solvant. L'oxydation de la houille pulvérisée par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse en convertit la plus grande partie en un solide brun dont une grande partie est soluble dans l'alcool ou l'acétone et d'où l'on peut isoler les composés chlorés : $C^{30}H^{22}Cl^{18}O^{10}$ et $C^{24}H^{18}Cl^{14}O^9$, le premier par extraction au benzène de l'extrait acétonique, le second par extraction à l'alcool chaud du résidu insoluble dans le benzène. Les liqueurs acides provenant de l'oxydation renferment un composé liquide jaune, de composition $C^{35}H^{36}Cl^{14}O^{20}$.

L'extraction de la houille par le benzène a fourni également les produits $C^{14}H^{18}O^2$, soluble dans l'éther, et $C^{13}H^{26}O$, insoluble dans le même solvant. L'auteur va poursuivre l'examen de ces différents corps.

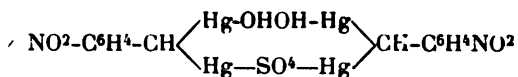
A. HÉBERT.

Sur les combinaisons du mercure et des nitrotoluènes ; A. REISSERT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4209 à 4226 ; 26.10.1907). — Les o et p.-nitrotoluènes se comportent envers l'oxyde de mercure autrement que le nitrobenzène ; ces composés, bouillis longtemps avec de l'oxyde de mercure, en présence de lessive de soude, se transforment en substances dans lesquelles le mercure entre non plus dans le noyau, mais dans la chaîne.

La première partie du mémoire renferme la discussion des réactions qui se passent entre l'oxyde de mercure, l'o- et le p.-nitrotoluène ainsi que le dinitro-2.4-toluène et les raisons qui militent en faveur de la constitution adoptée.

En faisant réagir l'oxyde de mercure en présence de lessive de soude sur l'o.-nitrotoluène, l'auteur a donc obtenu le *dimercuri-oxyde d'o.-nitrobenzylidène* $NO^2C^6H^4-CH<\begin{smallmatrix} Hg \\ Hg \end{smallmatrix}>O$, subst. jaune foncé à texture crist., se décomposant au-dessus de 220° en devenant plus foncée. Ins. dans les dissolvants org. ord. ; sol. à froid dans une sol. de bisulfite. Dans les eaux-mères du produit ci-dessus, on a précipité par addition de HCl le *mercurichlorure d'o.-nitrobenzyle* $NO^2-C^6H^4-CH^2-HgCl$, aig. inc., F. 145-146°, fac. sol. dans l'acétone, le benzène, moins fac. dans l'alcool.

L'oxyde ci-dessus fournit avec H^2SO^4 , suivant les conditions, un *sulfate normal* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)\text{CH} : \text{Hg}^2\text{SO}^4$ en aig. ou feuil. jaune pâle ou un *sulfate basique*



poudre lourde, jaune orange, à peine sol. dans l'eau. Le *chlorure normal* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)\text{CH}(\text{HgCl})^2$ se forme en broyant la base avec HCl en excès; l'*oxychlorure* et les *nitrates* sont aussi décrits.

Le dimercuri-oxyde d'o.-nitrobenzylidène se décompose lentement par l'action de H^2S en nitrotoluène et sulfure de mercure; réduit par Zn en poudre et H^2SO^4 , il donne de l'o.-toluidine et du mercure. Par oxydation au moyen de HNO^3 étendu en présence de H^2SO^4 étendu et à chaud, il donne de l'o.-nitrobenzaldéhyde et du sulfate de protoxyde de mercure; l'acide nitreux en présence d'acide sulfurique étendu et à chaud, le décompose aussi en o.-nitrobenzaldéhyde. Lorsqu'on traite le *nitrate normal* de la base par HCl à 20 0/0, on obtient un mélange équimoléculaire d'o.-nitrobenzaldéhyde et de son oxime. L'acide chlorhydrique concentré en réagissant sur le chlorure donne de l'antranile. Cl , Br et I donnent les chlorure, bromure et iodure d'o.-nitrobenzylidène.

Le *p.-nitrotoluène*, traité par l'oxyde de mercure dans des conditions analogues à celles employées pour son isomère, n'entre pas entièrement en réaction; il se forme une substance qui paraît renfermer plus de 2 atomes de mercure et qui donne par ébullition avec HNO^3 étendu de l'acide p.-nitrobenzoïque.

Le *dinitro-2.4-toluène* donne une combinaison dimercurique qui se scinde plus facilement sous l'influence des divers réactifs que le dérivé correspondant de l'o.-nitrotoluène; cette substance donne par oxydation au moyen de HNO^3 de l'acide p.-nitrobenzoïque et de l'acide dinitro-2.4-benzoïque.

F. REVERDIN.

Sur les dérivés du m.-iodonitrobenzène, de la m.-iodaniline et de la m.-iodacétanilide avec l'iode polyvalent; C. WILLGERODT et E. Hjalmar WIKANDER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4066-4069; 26.10.1907). — 1° L'hydrate de di-m.-nitrophényliodinium obtenu en 1899 par l'action de l'oxyde d'argent humide sur le m.-nitroiodoso- et le m.-nitro-iodylbenzène, a fourni aux auteurs les sels suivants: *Chlorure de di-m.-nitrophényliodinium*, F. 214°; *bromure*, F. 183-184°; *iodure*, F. 130°5; *periodure* ($\text{C}^6\text{H}^4.\text{NO}^2$)₂.I₃, F. 127°; *sel double de chlorure de platine et de chlorure d'iodi-*

nium, F. 196-197°; *nitrate*, F. 194°; *sulfate* ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$) $\cdot$ $\frac{1}{2}$ $\cdot$ $\text{I}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, F. 168°, 5; *pyrochromate*, explosible à 163°.

2° *Sels de l'hydrate de phényl m-nitrophényliodinium*. *Chlorure* $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{ICl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$. On l'a préparé par l'action du mercure-diphényle sur le chloro-iodure de *m*-nitrophényle; aig. blanches, F. 170-172°. *Sel double de chlorure de mercure et de chlorure d'iodinium*, F. 152°. *Sel double de chlorure de platine*, F. 177°. *Iodure* $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{I(I)}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$, F. 145-146° avec décomposition et 153° après cristallisation dans l'alcool; *periodure*, F. 118°.

3° *Dérivés de la m-iodaniline avec l'iode polyvalent*. La *m*-iodaniline utilisée fondait à 33° et crist. en petites aig. blanches. Le produit obtenu par l'action du chlore sur la solution dans le chloroforme ou dans l'acide acétique n'a pu être analysé, car il se décompose facilement; même résultat avec la *p*-iodaniline. Il doit cependant se former un iodochlorure, mais jusqu'ici on n'a pu obtenir avec les iodanilines aucune combinaison iodylée, iodosée ou iodium.

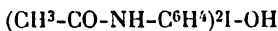
4° *Dérivés de la m-iodacétanilide avec l'iode polyvalent*. — Le *chloro-iodure de m-acétaminophényle* $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{ICl})_2$ se prép. en faisant passer du chlore dans la solution refroidie de la *m*-iodacétanilide dans l'acide acétique, F. à 66°. Traité par Na_2CO_3 , il se transforme en *m-iodoso-acétanilide* $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{IO}$, poudre insol. dans les véhicules organiques ordinaires, se distinguant par l'odeur caractéristique des dérivés iodosés et se décomposant vers 72°.

F. REVERDIN.

Sur les dérivés de la *p*-iodacétanilide avec l'iode polyvalent et sur les combinaisons du phényl-*p*-amiuophényliodinium; C. WILLGERODT et W. NAEGELI (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4070-4077; 26.10.1907). — *Dérivés de la p-iodacétanilide avec l'iode polyvalent*. *Chloro-iodure de p-acétaminophényle* $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{ICl})_2$, obtenu par action de Cl sur l'iodure d'acétaminophényle en solut. acétique ou chloroformique. Aig. jaunes, F. 110° avec décomposition; *p-iodoso-acétanilide*, poudre blanc jaune, ins., fac. décomposable, F. 114° avec décomposition. Son *chromate basique* $(\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{IO})_2 = \text{CrO}_4$ se décompose de 85 à 90°. La *p-iodylo-acétanilide* $\text{O}(\text{I}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ fait explosion à 163°. L'*hydrate de phényl-p-acétaminophényliodinium*, qui se forme par l'action de l'oxyde d'argent fraîchem. précipité sur l'iodylobenzène et la *p-iodoso-acétanilide*, n'a pu être isolé, mais a été transformé en *chlorure* $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{ICl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$, aig. blanches, F. 190°; *bromure*, F. 183°; *iodure*, F. 174°; *periodure*, F. 145° avec déga-

gement d'iode ; *nitrate*, F. 180°,5 ; *pyrochromate* se décomposant déjà à 60° ; *sel double de Pt*, feuilletés jaune d'or, F. vers 166° ; *sel double de Hg*, ppté crist. blanc, commence à se déc. vers 109°.

L'hydrate de di-p.-acétaminophényliodinium



préparé avec la *p*-iodoso- et la *p*-iodylo-acétanilide n'a pas été isolé de même que son *chlorure* trop soluble ; *bromure*, aig. blanches, F. 165° ; *iodure*, F. 176°,5 ; *pyrochromate* se décompos. à 176° ; *sel double de Pt*, aig. jaunes, se décompose à 162° ; *sel double de Hg*, f. à la même température. Les auteurs décrivent également les *dérivés de l'hydrate de p.-tolyl-p.-acétaminophényl-iodinium* préparé en partant du *p*-iodylotoluène et de la *p*-iodoso-acétanilide.

2° *Combinaisons de phényl-p.-aminophényliodinium*. Elles ne peuvent être obtenues directement au moyen des composés amino-iodés ; il faut partir des acétanilides correspondantes et les faire bouillir en solution dans l'alcool absolu avec HCl à 10 0/0. Le *chlorure de phényl-p.-aminophényliodinium* préparé en partant du dérivé acétylé est en petits crist. blancs, très sol. dans l'eau ; le *sel double de Pt* commence à se décomposer au-dessus de 240° ; *sel double de Pt* du chlorhydrate, petites aig. F. 194° ; *bromure*, F. 182°,5 ; *iodure*, aig. jaunes, F. 164° ; le *bichromate* commence à se décomposer à 130° environ pour fondre avec boursoufflement à 143°.

F. REVERDIN.

Dérivés du chlorure de phényl-p.-iodophényliodinium et de l'iodo-o.-acétyltoluidine avec l'iode polyvalent, ainsi que sur la préparation des chloracylamines iodées ; C. WILLGERODT et K. HEUSNER (D. ch. G., t. 40, p. 4077-4085 ; 26.10.1907). —

1° *Combinaison de phényl-p.-iodophényliodinium*.

L'iodure $\text{C}_6\text{H}_5\text{-I(1)C}_6\text{H}_4\text{I}$, déjà connu, a été obtenu par les auteurs en décomposant le dérivé diazoïque du chlorhydrate de phényl-p.-aminophényliodinium par KI ; *bromure* F. 166°.

2° *Iodo-o.-acétyltoluidine et dérivés*. La base elle-même a été préparée par l'action de ICl sur l'o-acétyltoluidine en solution acétique ; aig. blanches, F. 169°,5. L'iode doit se trouver en 5 ou en 3. *Chloro-iodure*, composé très stable, F. 109°. *Iodoso-o.-acétyltoluidine* difficile à isoler, correspond à $\text{C}_6\text{H}^{10}\text{O}^3\text{IN}$. *L'hydrate de phényl-o.-acétylaminotolyliodinium* $\text{C}_6\text{H}_5\text{.I(OH)C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NHC}_6\text{H}_3\text{O}$, en partant de l'iodoso-o.-acétyltoluidine et de l'iodylbenzène, a été obtenu en sol. aq. seulement ; *chlorure* F. 179° ; *bromure* F. 173°,5 ;

iodure F. 152°; le bichromate commence à se décomposer à 65°; *sel double de Pt* F. 135°. Le *chlorhydrate du chlorure de phényl-o-aminotolylodinium* préparé par saponification du chlorure du dérivé acétylé avec HCl est en petits crist. blancs, F. 255° et commence à se décomposer à 150°; *bromure*, petites aig. F. 175°; *iodure* F. 169°; le bichromate se décompose à 155°; *sel double de Pt* F. 157°; la solution aqueuse de l'hydrate correspondant a une réaction alcaline.

3° *Préparation de chloracetylaminos iodées. O-acétylchloramino-iodylotoluène* $O^1.C^6H^3.(CH^3)(NCICOCH^3)$, a été obtenu par la méthode de Willgerodt au moyen du chloro-iodure d'o-acétyltoluidine, au lieu de l'iodyl-o.-acétyltoluidine que l'on voulait préparer. L'*acétylchloramino-p-iodylbenzène* prend aussi naissance lorsqu'on broie intimement le p.-chloro-iodure d'acétanilide avec de l'hypochlorite de soude et qu'on remue à la turbine ce mélange additionné de beaucoup d'acide acétique jusqu'à ce qu'il soit complètement blanc; le composé *iodylé* explose à 158°.

L'*o.-acétylchloramino-iodotoluène* $I-C^6H^4(CH^3)(NCICOCH^3)$, obt. par action de l'hypochlorite de soude sur une solution pas trop concentrée d'iodo-o.-acétyltoluidine dans l'acide acétique en suivant certaines conditions, est en crist. blancs, quelquefois rosés, peu stables et commence à se décomposer à 85° pour fondre à 92°.

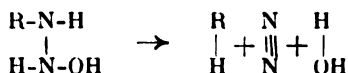
Le dérivé correspondant du *benzène* est aussi peu stable; il commence à se décomposer à 115° pour fondre complètement à 127°.

F. REVERDIN.

L'oxydation des hydrazines aromatiques par les oxydes, les permanganates et les chromates métalliques; F.-D. CHATTA-WAY (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 270-280; 2.1908). — Les hydrazines aromatiques primaires sont rapidement attaquées par les substances pouvant dégager facilement de l'oxygène; les produits obtenus sont généralement les mêmes que ceux formés avec l'oxygène libre. L'action principale consiste dans le remplacement d'un groupe hydrogène par l'oxygène et le dégagement d'azote est généralement accompagné d'une action secondaire assez faible, dans laquelle il se forme des hydrocarbures du groupe diphényle ou des dérivés azoïques; ces derniers sont obtenus seulement en présence d'acides. Le chromate de potassium oxyde facilement les hydrazines aromatiques primaires et donne les quantités théoriques d'azote et d'hydrocarbure; cette réaction constitue la meilleure méthode pour remplacer un groupe aminé aromatique par de l'hydrogène, le groupe diazonium d'abord formé étant ensuite

réduit en groupe hydrazinique et celui-ci remplacé alors par de l'hydrogène par oxydation.

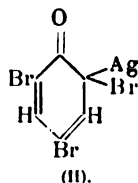
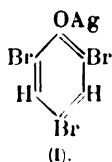
Ces expériences confirment les explications fournies par l'auteur sur l'oxydation des hydrazines aromatiques primaires (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 4, p. 442), d'après lesquelles il se ferait d'abord une oxyhydrazine instable qui, en présence d'alcali, se décomposerait en hydrocarbure, azote et eau :



L'oxyde de cuivre cède aisément de l'oxygène à la phénylhydrazine, et, dans des conditions convenables, le métal peut se déposer sur le verre en formant un beau miroir.

L'auteur a opéré sur les phényl-, o.-tolyl-, p.-tolyl-, p.-bromophényl-, α -naphtyl- et β -naphtyl-hydrazines. A. HÉBERT.

Sur les sels d'argent isomères, rouge et blanc, du tribromo-2.4.6-phénol ; H. A. TORREY et W. H. HUNTER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4332-4335 ; 9.11.1907). — Les auteurs ont constaté que l'on peut obtenir un sel d'argent du tribromo-2.4.6-phénol correspondant à la formule $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{OAg}$ sous deux modifications, dont l'une est blanche et la seconde est rouge. Un sel d'argent rouge orangé avait déjà été décrit par Purgotti (*Gaz. chim. Ital.*, t. 16, p. 527). Plusieurs procédés permettent d'obtenir le sel blanc, en particulier lorsqu'on soumet à l'action d'une petite quantité d'ammoniac gazeux le sel rouge humide, il se transforme en la modification blanche ; les auteurs indiquent le détail de l'opération. Le sel blanc est la forme la plus stable du sel d'argent, mais à part la couleur et la stabilité différentes, on ne peut constater aucune autre différence entre les deux sels. Tous deux donnent un *éther éthylique normal*, F. 69-71°, et se comportent identiquement lorsqu'on les traite par l'iodure d'éthyle en présence d'un dissolvant. Les auteurs pensent, en s'appuyant sur les idées admises et aussi sur celles de Hantzsch au sujet des sels isomères des nitrophénols, que le sel incolore correspond à la formule normale benzénique I tandis que le sel rouge correspondrait à la formule quinoïdique II.



A ces deux sels devraient correspondre deux séries d'éthers mais jusqu'ici les auteurs n'ont pas pu les obtenir.

F. REVERDIN.

Sur les acides aminophénol-sulfoniques et aminocrésol-sulfoniques (2^e communication) ; G. SCHULTZ (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4319-4322 ; 9.11.1907). — Acide *nitro-6-o.-crésol-p.-sulfonique* et dérivé aminé correspondant. En faisant réagir HNO_3 de $D=1.21$ sur l'*o.-crésol* en solution dans le benzène, jusqu'à 20° environ, on obtient un mélange de *nitro-6-o.-crésol* et de *p-nitro-o.-crésol*, duquel on sépare le premier par distillation à la vapeur d'eau. Celui-ci, chauffé plusieurs heures avec la quantité double de SO^3H^2 concentré, donne l'acide ($\text{CH}^3\text{-OH-NO}^2\text{-SO}^3\text{H}$ 1.2.3.5), qui se forme également par nitration de l'acide *o.-crésolsulfonique*.

Il cristallise avec 3 aq. dont deux sont éliminées dans le vide ; facilement sol. dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone, presque ins. dans le chloroforme. Il donne avec les bases deux séries de sels, soit des sels acides peu colorés et des sels basiques très colorés. *Sel acide de Na* aig. brillantes, jaune pâle, renfermant 1 aq. *Sel neutre*, aig. rouges renfermant 4 aq. L'auteur a également préparé et analysé les sels acides et neutres de K, Ba, Sr et Ca qu'il décrit. — L'acide *amino-6-o.-crésol-p.-sulfonique*, obtenu par réduction du précédent au moyen du chlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique concentré, est en aiguilles blanches et brillantes, renfermant 1/2 aq. Le perchlorure de fer colore sa solution en rouge intense.

F. REVERDIN.

Même sujet (3^e comm.) ; G. SCHULTZ (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4322-4323 ; 9.11.1907). — Acide *o.-nitro-m.-crésol-p.-sulfonique* et dérivé aminé correspondant. L'*o.-nitro-m.-crésol* qui a servi de produit de départ a été préparé par l'action de HNO_3 à 25° B^e sur le *m.-crésol* en solution dans le benzène ; il a été séparé de son isomère le *p.-nitro-m.-crésol* qui se forme en même temps par distillation à la vapeur d'eau. Chauffé pendant 4 à 6 heures à 70° avec 4 parties d'acide sulfurique concentré, il donne l'acide ci-dessus, cristallisé en aiguilles. Son *sel neutre de Na* cristallise avec 3 aq. en gros prismes jaune orange qui possèdent la même forme crist. que le même sel préparé avec l'acide *nitrocrésolsulfonique* résultant de l'action de HNO_3 sur l'acide *m.-crésolsulfonique*. L'*acide o.-amino-m.-crésol-sulfonique* correspondant est très difficilement sol. dans l'eau, sol. dans les autres dissolvants usuels.

F. REVERDIN.

Même sujet (4^e communication) (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4324-4325; 9.11.1907). — *Sulfonation de l'o.-nitro-p.-crésol*. L'o.-nitro-p.-crésol n'est pas attaqué à la température ordinaire par l'acide sulfurique ordinaire et à température élevée il est décomposé. En faisant réagir, dans le but désiré, de l'acide sulfurique fumant sur le nitro-p.-crésol en solution sulfurique, l'auteur a obtenu une substance ne renfermant ni N ni S, correspondant à la formule $C^7H^8O^4$ et constituée probablement par un *acide cétonique*. Cet acide, à l'état pur, est en cristaux blancs, F. 128°, facilement sol. dans l'eau, l'alcool, l'acétone, etc., difficilement sol. dans le benzène, ins. dans l'éther et le chloroforme. *Sel de Ba* $(C^6H^7O^3.COO)^2Ba$. *Éther éthylique* $C^6H^7O^3.COOC^2H^5$, liquide à odeur de melon, Eb. 205°. Cet éther donne une *hydrazone* en aig. jaunes, F. 96°, et une *monosemicarbazone*, plus stable, en aig. blanches, F. 110°.

F. REVERDIN.

Sur le méthyl-1-amino-2-phénédithiol-4.5. Contribution à la connaissance des colorants sulfine-azoïques; Fr. FICHTER, I. FRÉHLICH et M. JALON (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4420-4425; 9.11.1907). — En se basant sur la connaissance actuelle des colorants au soufre d'après les travaux de Friedländer et Mauthner ainsi que de H. A. Müller entr'autres, les auteurs se sont proposé de préparer une matière colorante azoïque de constitution aussi simple que possible renfermant deux groupes mercaptaniques, pour l'étudier au point de vue de ses propriétés tinctoriales; ils espéraient obtenir un effet particulièrement favorable en introduisant les deux groupes ci-dessus en position « ortho ». Ils ont préparé en partant de l'acide nitro-2-amino-4-toluène-sulfonique déjà connu, le *xanthogénate-4 de l'acide méthyl-1-nitro-2-benzène-sulfonique-5*, sel facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool chaud, puis ils ont remplacé dans celui-ci, par saponification au moyen de la potasse caustique, le groupe xanthogénique par le groupe mercaptanique, ce qui leur a fourni le sel dipotassique de l'acide *méthyl-1-nitro-2-thio-4-benzène-sulfonique*, prismes rouge foncé, renfermant 2 aq. Cet acide donne par oxydation le *disulfure* correspondant, coloré en jaune et beaucoup moins soluble; son *dérivé aminé* est en cristaux incolores.

Le disulfure a été transformé par la méthode habituelle en *sulfochlorure* F. 208° et celui-ci a donné par réduction le *méthyl-1-amino-2-phène-dithiol-4.5* renfermant les groupes HS dans les positions voulues. Ce composé donne un *sel de plomb* caractérisé par sa couleur rouge orange; la base libre est facilement oxydable;

son *éther diéthylique* est une huile épaisse, de propriétés basiques, Eb. 225-227° sous 25 mm. P., dont le *sulfate* est en longues aig. incolores et soyeuses. Son *dérivé tétra-acétylé* est en feuillets brunâtres, fac. sol. dans la plupart des dissolvants organiques, ins. dans le pétrole et l'eau. Le chlorhydrate du méthyl-4-amino-2-phène-dithiol-4.5 est diazotable et le dérivé diazoïque a été copulé avec la β -naphtylamine; il faut admettre, à cause de l'action oxydante de l'acide nitreux pendant la diazotation, qu'il se forme non pas le dithiol mais plutôt un produit d'oxydation dans le genre d'un disulfure. Quoi qu'il en soit, ce colorant se dissout en rouge foncé dans le sulfure de sodium; il se fixe sur le coton non mordancé en un rouge solide au lavage (mais non pas à lumière et aux acides). Les deux groupes mercaptaniques en ortho. ont donc conféré au dérivé azoïque étudié par les auteurs les caractères d'un colorant au soufre.

F. REVERDIN.

Sur l'acide m.-toluïque; V. JURGENS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4409-4415; 9.11.1907). — L'auteur a préparé l'acide méthyl-3-o-phthalique, après avoir essayé diverses méthodes, en partant de l'*éther méthyl. de l'ac. nitro-m-toluique* ($\text{CH}^3\text{-NO}^2\text{-CO}^2\text{CH}^3$ 1.2.3), F. 74°, dont le *dérivé aminé* a été ensuite transformé en *éther méthylique de l'acide cyano-2-m.-toluique* par décomposition du dérivé diazoïque au moyen d'une solution de cyanure de cuivre et de potassium. Ce *nitrile* cristallise dans la ligroïne en aiguilles pointues, F. 68-70°. Chauffé avec l'acide chlorhydrique à 20 0/0 à l'ébullition, 3 à 4 heures, il fournit l'acide α -méthyl-phtalique, déjà décrit par Young avec F. 144°, tandis que l'auteur a trouvé 154°. L'*imide* et l'*anhydride* correspondants fondent à 187° et 114-115°. En chauffant l'anhydride avec du glyocolle dans un bain de xylène tant qu'il se dégage de l'eau, il se forme l'ac. α -méthylphtalimino-acétique $\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^3\text{O}^2=\text{N-CH}^3\text{-COOH}$; celui-ci cristallise en aig. feutrées, F. 195°, assez sol. dans l'eau chaude. L'*éther méthylique* de l'acide ci-dessus fond à 105°. L'auteur décrit en outre les composés nouveaux suivants : *amide de l'acide nitro-2-m.-toluique* ($\text{CH}^3\text{.NO}^2\text{.CONH}^2$ 1.2.3) F. 192°; *nitrile* ($\text{CH}^3\text{.NO}^2\text{.CN}$ 1.2.3) crist. dans l'alcool en aig., et fournissant par l'action du sulfure d'ammonium en tube scellé, à 100°, pendant 2 heures, l'*amide de l'acide amino-2-m-toluique* ($\text{CH}^3\text{.NH}^2\text{.CONH}^2$ 1.2.3) F. 149°.

Enfin l'auteur a préparé accessoirement quelques dérivés bicycliques au moyen de l'acide amino-2-toluique. Ce sont la *dioxy-2-4-méthyl-8-quinazoline* qui prend naissance en chauffant l'acide ci-dessus avec du cyanate de potassium et qui fond à 283°; la *dichloro-*

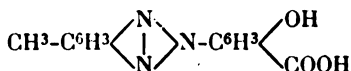
2.4-méthyl-8-quinazoline obtenue par l'action du pentachlorure et de l'oxychlorure de phosphore sur la précédente, flocons feutrés, blancs, F. 140° et le *dérivé dihydrogéné* correspondant provenant de l'action de HI sur le dérivé dichloré. Cette base cristallise dans la ligroïne en prismes courts, F. 112°. Son *chromate* ainsi que ses *sels doubles d'or* et de *platine* cristallisent bien. F. REVERDIN.

Réduction des acides azosalicyliques o.-nitrés au moyen de l'hydrosulfite de soude; E. GRANDMOUGIN et J. R. GUISAN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4205 à 4208; 26.10.1907). — Faisant suite à une communication précédente (*Bull.* (4), t. 2, p. 478; 1907), les auteurs ont entrepris des recherches avec d'autres dérivés o.-nitro-azoïques et ont constaté que la réaction ne se passait pas toujours exactement de la même manière.

En étudiant les acides azo-alicyliques o.-nitrés, ils ont observé dans les deux cas expérimentés la formation directe de dérivés triazoliques; il faut ajouter que la réaction a été faite en solution alcaline au lieu de la solution alcoolique employée précédemment.

L'*acide o-nitrotoluène-azosalicylique*, obtenu soit en copulant le dérivé diazoïque de la m-nitro-p.-toluidine avec l'acide salicylique, soit en nitrosant l'acide p.-toluène-azo-salicylique, cristallise dans l'alcool étendu en aig. jaunes, F. 213°; *dérivé acétylé* F. 167°. L'acide p.-toluène-azosalicylique crist. dans l'alcool en feuillets brunâtres, F. 212-213°; *dérivé acétylé*, crist. jaune pâle, F. 157°.

Lorsqu'on dissout l'acide o.-nitrotoluène-azosalicylique dans l'eau additionnée de lessive de potasse à 5 0/0 et qu'on réduit à l'ébullition en ajoutant peu à peu à cette solution de l'hydrosulfite sec, on obtient le dérivé triazolique correspondant, soit le sel de soude de l'*acide p-oxyphtényl-toluyène-triazol-carbonique*



L'acide lui-même est en aig. blanches, F. 276°; *dérivé acétylé* aig. blanches et fines, F. 198°. L'acide o.-nitrobenzène-azosalicylique réduit de la même manière a fourni l'*acide p-oxyphtényl-phène-triazol-carbonique* déjà connu. F. REVERDIN.

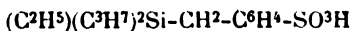
Anomalies dans la condensation de l'acide benzilique avec les homologues du benzène; A. BISTRZYCKI et L. MAURON (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4060-4065; 26.10.1907). — Bistrzycki et Wehrbein (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 28, p. 144) ont montré précé-

demment que l'acide benzilique se condense facilement avec le toluène, en présence de SnCl_4 pour donner l'acide diphényl-*p*-tolylacétique : $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)\text{COOH}$; la réaction est analogue avec le *m*-xylène, mais en revanche avec l'éthylbenzène elle se passe différemment. Les expériences que les auteurs ont faites à ce sujet, expériences dont le détail est consigné dans le mémoire en question, leur permettent d'en tirer les conclusions suivantes : l'acide benzilique montre une tendance à la condensation très différente, en présence de SnCl_4 , envers le benzène et ses dérivés mono-alcoylés. Tandis qu'il fournit exclusivement (autant que cela peut être décelé) avec le benzène et le toluène, les acides acétiques triarylés, il ne réagit presque pas avec le cumène, mais dans ce dernier cas, il est transformé en acide diphénylacétique. Ce dernier se forme aussi, en même temps que des acides tertiaires, au moyen de l'éthylbenzène et du *n*-propylbenzène et dans ces deux cas la formation de l'acide diphénylacétique est favorisée si l'on dilue avec du benzène les produits mis en réaction.

F. REVERDIN.

Les dérivés organiques du silicium (4^e partie). La sulfonation de l'oxyde de benzyléthylpropylsilicyle et du benzyléthyl-dipropylsilicane ; H. MARSDEN et F. S. KIPPING (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 198-210 ; 2.1908). — Bien que les composés du silicium optiquement actifs décrits récemment (Kipping, *ibid.*, t. 91, p. 212) soient préparés actuellement avec le produit de la sulfonation du benzyléthylpropylsilicol, leur étude indique qu'ils sont les dérivés sulfoniques de l'oxyde de benzyléthylpropylsilicyle. Pour vérifier cette idée, les auteurs ont préparé l'oxyde de benzyléthylpropylsilicyle lui-même et l'ont sulfoné avec l'acide sulfurique et avec l'acide chlorosulfonique ; dans ces deux cas, il se formait un acide ayant la composition d'un dérivé de l'oxyde et identique au composé qui a été dédoublé. La sulfonation du phénylbenzyléthylpropylsilicane avec l'acide chlorosulfonique donne des résultats analogues à ceux obtenus avec l'acide sulfurique ; le groupe phényle est éliminé et le produit est un dérivé sulfonique de l'oxyde de benzyléthylpropylsilicyle identique à celui précédemment décrit.

Le benzyléthyl-dipropylsilicane a été préparé et converti en acide benzyléthyl-dipropylsilicane-sulfonique



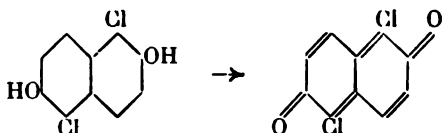
à l'aide de l'acide chlorosulfonique ; les sels de *l*-menthylamine, de *cinchonidine* et de *quinine* de cet acide ressemblent fortement

aux sels correspondants de l'acide *dl*-benzylméthyléthylpropylsilicane-sulfonique (*loc. cit.*, p. 717), ce qui indique que les derniers sont de simples mélanges de leurs composants optiquement isomériques.

Le chlorure de diphényléthylsilicyle constitue un liquide incolore bouillant à 206-208° sous 50 mm. ; l'oxyde de diphényléthylsilicyle, f. à 65-66°, le triphényléthylsilicane, f. à 76° et le triphénylméthylsilicane, f. à 67°-67°5.

A. HÉBERT.

Sur les amphi-naphtoquinones; R. WILLSTAETTER et I. PARNAS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3971-3978; 26.10.1907). — De même que le dioxy-2.6-naphtalène, son dérivé dichloré est transformé par l'action de PbO² sur sa solution benzénique en dichlor-amphi-naphtoquinone



Cette quinone se distingue de la quinone non chlorée par sa stabilité envers l'eau, les acides, l'alcool et autres dissolvants org. qui réagissent sur l'amphi-naphtoquinone pour donner des produits de condensation amorphes et à poids mol. plus élevés ; elle est en outre nettement réduite par SO², HI et la phénylhydrazine.

Le dichloro-1.5-dioxy-2.6-naphtalène se forme par l'action de Cl sur la solution acétique de dioxynaphtalène. Il est ins. dans l'eau, fac. sol. dans l'alcool, l'éther, l'acétone, F. 223°5 ; dérivé acétylé, F. 179°. La dichloro-1.5-amphi-naphtoquinone est en prismes jaune rouge, brillants, ou en aig. jaune d'or, F. 206°5 ; stable à l'air, non volatile et inodore ; H²SO⁴ la dissout en vert olive ; SO² et HI la réduisent en dioxynaphtalène. Elle se combine avec le dioxy-2.6-naphtalène ou le dichlorodioxynaphtalène pour donner des quinhedrons.

En mélangeant des sol. acét. chaudes de dichloramphiquinone et de benzoylphénylhydrazine asyn., il se forme l' α -benzoylphénylhydrazone de l'oxy-6-chloro-5- β -naphtoquinone, prismes rouge grenat, F. 228°, sol. dans H²SO⁴ conc. en rouge cerise avec élimination du résidu benzoylé. Par cette scission, on obtient l' α -phénylhydrazone de l'oxy-6-chloro-5- β -naphtoquinone, aig. jaune rouge microscopiques, F. 198°, fac. soluble à froid dans l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme ; elle cristallise dans la ligroïne ou l'acide acétique. Cette matière colorante se dissout dans les alcalis

en rouge brun intense en sol. conc. et en rouge bleuâtre en sol. très étendue. Par l'action du chlorure de benzoyle en solution pyridique sur les solutions alcooliques de cette phénylhydrazone ou de la benzoylphénylhydrazone en présence d'éthylate de sodium, on obtient le même *dibenzoate* de F. 208°5.

F. REVERDIN.

Sur l'alcool et sur l'aldéhyde triméthyléniques; N. I. DEM-JANOW et K. FORTUNATOW (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4397-4399; 9.11.1907). — En faisant réagir le sodium et l'alcool sur l'éther de l'acide triméthylène-carbonique, selon Bouveault et Blanc, on obtient avec un rendement de 45 0/0 de la théorie le *triméthylényl-carbinol* pur, Eb. 123°2-123°4, sous 738 mm. Le *phényluréthane* correspondant est en cristaux blancs, fondant mal de 100 à 104°. Afin de déterminer exactement la constitution de cet alcool

qui doit être, d'après son mode de formation, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$,

les auteurs l'ont transformé dans l'aldéhyde encore inconnue de l'acide triméthylène-carbonique, puis dans l'acide correspondant. L'aldéhyde triméthylène-carbonique bout à 98° sous 734 mm. Sa *semicarbazone*, facilement sol. dans l'alcool, est en feuillets F. 126°. Chauffée avec de l'oxyde d'argent fraîchement précipité, l'aldéhyde se transforme en un sel d'argent $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}$ qui ressemble beaucoup à celui de l'acide triméthylène-carbonique.

F. REVERDIN.

Sur l'hexahydro-acétophénone, la dodécahydro-benzophénone, le dodécahydrodiphényle et quelques autres dérivés hydrogénés du benzène; communication préliminaire; C. H. HELL et O. SCHAAL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4162-4166; 26.10.1907). — Les auteurs ont essayé diverses méthodes de préparation de l'hexahydro-acétophénone $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; la meilleure consiste à condenser la combinaison de magnésium de l'iodocyclohexane préparée d'après la méthode de Grignard avec l'acétaldéhyde, puis à oxyder au moyen de l'acide chromique en solution acétique l'alcool secondaire obtenu $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$. Ce procédé a été déjà décrit par Bouveault (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 29, p. 1051).

L'hexahydro-acétophénone est une huile à odeur forte. Eb. 176-178° sous 740 mm P. On obtient le même composé par distillation sèche de l'hexahydrobenzoate de baryum avec l'acétate de baryum. Il se forme aussi comme produit secondaire dans cette distillation de la dodécahydro-benzophénone. Eb. : 158-161° sous 14 mm. P. Les

cétones préparées par les deux méthodes ci-dessus fournissent une combinaison avec le bisulfite.

Les dérivés halogénés du cyclohexane soumis à la réaction de Grignard, fournissent tous trois, outre la combinaison organomagnésienne normale, du *cyclohexène*. Avec le dérivé iodé, il se forme en outre un hydrocarbure dont Zelinsky a signalé la présence, sans en déterminer la nature; cet hydrocarbure est un *dodécahydro-diphényle* $C^6H^{11}.C^6H^{11}$, liquide à odeur agréable, qui se concrète à basse température pour fondre alors à 4° . Eb. 234° .

Les auteurs ont encore préparé le *diméthyl-cyclohexylcarbinol* $C^6H^{11}(C)(OH)(CH^3)^2$ par l'action de l'éther éthylique de l'acide hexahydrobenzoïque sur l'iodure de méthylmagnésium; liquide, Eb. $85-86^\circ$ sous 14 mm. P., se décompose à la distillation à la pression ordinaire en eau et en un hydrocarbure non saturé $C^6H^{10}:C(CH^3)^2$ ou $C^6H^{11}.C(CH^3):CH^2$ déjà décrit par Sabatier et Mailhe (*C. R.*, t. 139, p. 343).

Enfin, les auteurs décrivent encore le *diéthyl-cyclohexyl-carbinol* et le *diphényl-cyclohexyl-carbinol*. Ce dernier se transforme complètement par distillations répétées en eau et en un hydrocarbure non saturé qui ne peut guère correspondre à une autre formule qu'à $C^6H^{10}:C(C^6H^5)^2$ et qui est en gros prismes, F. 84° .

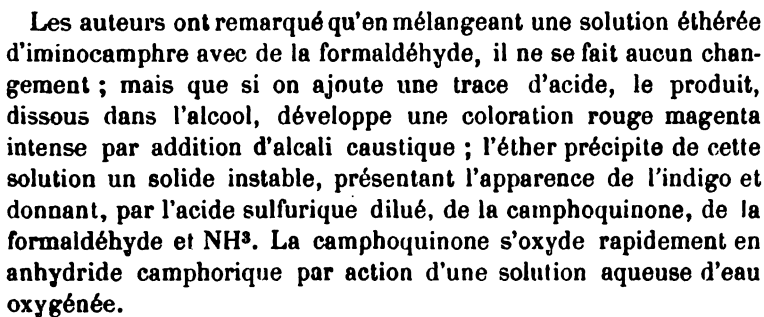
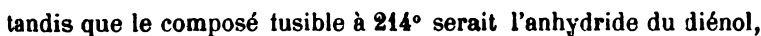
Les auteurs se réservent la suite de ces recherches.

F. REVERDIN.

Etudes dans la série du camphane (25^e partie). Action du diazométhane sur les deux modifications de l'isonitrosocamphre ; M. O. FORSTER et H. HOLMES (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 242-252 ; 2.1908). — Quand on fait agir le diazométhane sur une solution étherée d'isonitrosocamphre stable, f. à 152° , il se produit l'éther N-méthylé, tandis que la modification instable d'isonitrosocamphre, f. à 114° , traitée par une proportion moléculaire insuffisante du même réactif, subit simplement une transformation isomérique dans la variété la moins fusible. Cette observation amène quelques restrictions dans les conclusions apportées au point de vue de la structure d'un composé, basée sur sa conduite envers le diazométhane. Les benzaldoximes ne se comportent pas de la même façon, le dérivé *anti* f. à 35° donnant l'éther O-méthylé tandis que le dérivé *syn* f. à 128° reste inaltéré.

Par l'action du chlorure de p.-nitrobenzyle sur une solution alcoolique d'isonitrosocamphre en présence d'éthylate de sodium, on obtient trois produits. Le composé $C^{17}H^{20}O^4N^2$ possédant la composition d'un éther nitrobenzylé de l'isonitrosocamphre, cris-

Il semble que le produit huileux soit l'éther N.p.-nitrobenzylé de l'isonitrosocamphre qui serait transformé dans la forme diénolique par les alcalis :



se produit en même temps que l'éther O-éthylé, quand on fait agir l'iodure d'éthyle sur l'isonitrosocamphre en présence d'éthylate de sodium; il f. à 57° et présente $[\alpha]_D = +248^{\circ},1$; il est rapidement hydrolysé par les acides en camphoquinone et éthylhydroxylamine.

A. HÉBERT.

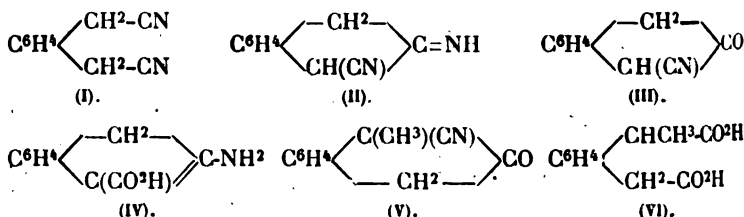
A. HÉBERT.

Digitized by Google

alcoolique d'orthophénylènediacétonitrile (formule I) contenant une trace d'éthylate de sodium, le nitrile est complètement transformé en α -cyano- β -iminohydrindène (II), hydrolysable en α -cyano- β -hydrindone (III).

L' α -cyano- β -iminohydrindène (II) est un composé iminé neutre, hydrolysable par les acides dilués et qui ne dégage pas d'azote avec l'acide nitreux. Si, cependant, le groupe nitrile est remplacé par les groupes carboxyle, carbéthoxylé ou carboxylaminé, les composés formés sont des bases vraies. Ainsi l'*acide amino-2-indène-carbonique-3* (IV), l'*amino-2-indène-carbonate-3 d'éthyle* et l'*amino-2-indène-carbamide* sont des bases non hydrolysables par les acides dilués et dégageant de l'azote libre quand on les traite par l'acide nitreux.

L' α -cyano- β -hydrindone (III) donne une *phénylhydrazone* bien définie et, par méthylation, se transforme en α -cyano- α -méthyl- β -hydrindone (V) qui fournit l'*acide phénylène-acétylpropionique* (VI) par hydrolyse. Cependant, quand on traite l'acétone par l'éthylate de sodium et l'iodure d'éthyle, on obtient le dérivé O-éthylé, le *cyano-3-éthoxy-2-indène*.



L' α -cyano- β -hydrindone (III) réagit aussi comme un phénol puisqu'elle peut être rapidement alcoylée par les alcoylsulfates en donnant avec le sulfate de méthyle le *cyano-3-méthoxy-2-indène* et avec l'alcool éthylique et l'acide sulfurique, le *cyano-3-éthoxy-2-indène*, identique au composé préparé par alcoylation de la cétone avec l'éthylate de sodium et l'iodure d'éthyle. La constitution de ces éthers est établie par leur hydrolyse, au moyen des acides dilués, en α -cyano- β -cétohydrindène.

Il est probable d'après cela, que les groupes supérieurs à CH_3 et CN ne peuvent pas se rattacher eux-mêmes à l'atome de carbone α de la β -hydrindone ou du β -iminohydrindène ; ce phénomène serait mieux désigné par l'expression « inhibition stérique » que par le terme « empêchement stérique ».

La β -hydrindone peut se préparer en distillant dans un courant de vapeur une solution d'acide amino-2-indène-carbonique-3 (IV).

dans l'acide sulfurique dilué. Cette substance est stable à l'état pur et ne manifeste aucune tendance à se résinifier ainsi qu'on l'indiquait.

Les nouveaux corps suivants ont été obtenus : *Orthophénylène-diacétonitrile*, préparé sous deux formes : une, instable, en aiguilles ; l'autre, prismatique ; f. à 60°. — *Orthophénylènediacétamide*, grandes aiguilles f. à 198°. — β -*Imino- α -cyanohydrindène*, prismes incolores f. à 193°. — α -*Cyano- β -hydrindone*, tables incolores, f. à 172° en se décomposant. — *Cyano-3-méthoxy-2-indène*, grandes aiguilles incolores f. à 88°, bout à 195° sous 25 mm. — *Cyano-3-éthoxy-2-indène*, aiguilles incolores f. à 84°, bouillant à 212° sous 25 mm. — α -*Cyano- α -méthyl- β -hydrindone*, liquide incolore, visqueux, bout à 187° sous 25 mm. — *Acide orthophénylène-acétylpropionique*, petites aiguilles incolores f. à 152°. — *Cyano-3-éthoxy-2-indène*, aiguilles incolores f. à 84°. — *Acide amino-2-indène-carbonique-3*, aiguilles jaune pâle f. à 171° en se décomposant. — *Amino-2-indène-carbamide-3*, tables jaune pâle f. à 202° en se décomposant. — *Amino-2-indène-carbonate-3 d'éthyle*, aiguilles jaune pâle f. à 206°.

A. HÉBERT.

Dérivés bromés des acides diméthyl- et triméthylfurfurane-dicarboniques ; H. TREPHILIEFF (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4388-4389 ; 9.11.1907). — On sait que l'acide méthronique traité par le brome en solution aqueuse est profondément décomposé. L'auteur a observé que si on le soumet en revanche aux vapeurs de brome, on obtient un *dérivé bromé* cristallisé $C^8H^4O^5Br^4$. L'éther de l'acide méthronique et l'acide méthylméthronique se comportent de même, il se forme des produits de substitution *tétrabromés*. L'auteur annonce qu'il a obtenu en outre, par condensation de l'éther acétylacétique avec l'acide maléique en présence d'anhydride acétique, un composé $C^{11}H^{14}O^5$ fus. à 137° qu'il se propose d'étudier.

F. REVERDIN.

La constitution de l'ombellulone (3^e partie) ; F. TUTIN (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 252-260 ; 2.1908). — Semmler a récemment publié (*D. ch. G.*, t. 40, p. 5017 ; 1907), au sujet de la constitution de l'ombellulone plusieurs observations basées sur des expériences faites avec la β -dihydro-ombellulone et ses dérivés. La substance employée par Semmler étant de l'ombellulone très impure, il n'y avait pas évidence que la β -dihydro-ombellulone fut un dérivé de l'ombellulone ; mais, d'un autre côté, l'expérience conduit à une conclusion contraire.

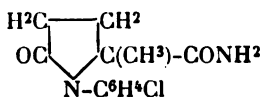
La β -dihydro-ombellulone serait un mélange consistant principalement en une cétone non saturée, mais contenant aussi une cétone saturée, qui aurait conduit Semmler à l'acide homotanacétone-dicarbonique. Les résultats obtenus par cet auteur seraient donc dépourvus de signification au point de vue de la constitution de l'ombellulone.

A. HÉBERT.

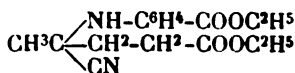
Sur les produits de condensation de l'éther lévulique, de l'acide cyanhydrique et des anilines *p*-substituées ; H. WEBER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4044-4052 ; 26.10.1907). — Le produit de condensation de l'éther lévulique avec l'acide cyanhydrique et la *p*-chloraniline est un nitrile de F. 40-42° qui, après avoir été traité par HCl fumant, fournit l'amide de l'acide *p*-chlorophényl-1-méthyl-2-pyrrolidone-carbonique-2 (I) ; aig. prism. F. 207°. L'acide correspondant, qui se forme lorsqu'on fait bouillir le nitrile avec HCl, est en aig. blanches, F. 179°. Son sel de Ba et son éther méthylique sont décrits. Avec la *p*-bromaniline, on obtient un nitrile en aig. jaunes F. 49-51°, l'amide de l'acide correspondant est en prismes, F. 208°, l'acide en aig. blanches et fines, F. 189°. L'auteur en décrit les sels de Ba, d'Ag et l'éther méthylique.

Le sulfure d'ammonium réagit sur le nitrile ci-dessus pour donner une thio-amide, tandis que l'hydroxylamine le décompose profondément en produits donnant les réactions d'une amidoxime ou de l'acide *p*-oximinovalériannique.

Le produit de condensation avec la *p*-iodaniline n'a été obtenu qu'à l'état d'huile ; l'amide de l'acide iodé est en prismes, F. 222°, l'acide en aig. F. 211-212°. Sel d'Ag, prismes courts brunissant à la lumière, éther méthylique, huile. L'auteur n'a pas réussi à préparer en quantité suffisante le produit de condensation avec le *p*-aminobenzonitrile, aussi s'est-il rabattu sur l'éther de l'acide *p*-aminobenzoïque qui devait donner les mêmes dérivés. Le produit obtenu fond à 75° après crist. dans le benzène et la ligroïne ; son analyse conduit à la formule du composé (II) formé sans fermeture de la chaîne :



(I).



(II).

En traitant ce nitrile par HCl, il se forme l'acide *p*-carboxyphényl-1-méthyl-2-pyrrolidone-carbonique-2, prismes renfermant

1 aq. qu'ils perdent à 110° pour fondre à 228-229°. L'amide correspondante fond à 149°.

L'amide de l'acide *p*.-carboxyméthyl-phényl-1-méthyl-2-pyrrolidone-carbonique-2 $C^{14}H^{16}O^4N^2$, préparée en partant du produit de condensation de l'acide lévulique et de l'acide cyanhydrique avec l'éther méthylique de l'acide *p*.-aminobenzoïque, cristallise dans le benzène et fond à 171-172°.

F. REVERDIN.

Une albumine qui ne laisse pas de cendres; K. V. ROSENKRANZ (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 2; Proc.-verb. des séances; 1906, fasc. 1). — L'albumine cristallisée, obtenue par le procédé de Hofmeister-Krieger un peu modifié, après avoir été recristallisée de six à dix fois, a été dialysée avec de l'eau distillée dans les tubes à diffusion de Schleicher et Schüll. Après élimination aussi complète que possible de $SO^4(NH^4)^2$, le liquide est concentré dans le vide jusqu'au quart de son volume et dialysé de nouveau dans un tube plus petit. Les préparations ainsi obtenues ne laissent pas de cendres à la combustion et ne contiennent pas de traces appréciables de $SO^4(NH^4)^2$.

A. CORVISY.

CHIMIE ANALYTIQUE

La recherche du sulfite de sodium en présence du sulfate et de l'hyposulfite de sodium; F.-E. WESTON et C.-W. JEFFREYS (*Chem. News.*, t. 97, p. 85; 2.1908). — Cette méthode repose sur l'insolubilité dans l'eau des sulfite, sulfate et hyposulfite de plomb, sur la solubilité dans une solution d'hyposulfite de sodium des sulfates et hyposulfite de plomb et sur l'insolubilité du sulfite de plomb dans le même solvant.

A. HÉBERT.

La détermination de petites quantités de bismuth; H. W. ROWELL (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 102-104; 2.1908). — Frappé des divergences obtenues dans les dosages de bismuth, l'auteur en a recherché les causes et les moyens d'y remédier. Il recommande d'éliminer d'abord la plus grande partie des éléments étrangers, puis de précipiter le bismuth à l'état d'oxychlorure, de dissoudre

le précipité dans l'acide sulfurique et de doser colorimétriquement par l'iodure de potassium.

A. HÉBERT.

Détermination de la valeur des argiles réfractaires ; E. P. PAGE et W. J. REES (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 99-102 ; 2.1908). — Les auteurs estiment que la détermination de la valeur des argiles réfractaires doit se baser sur les résultats des essais suivants : analyses chimiques, minéralogique et mécanique ; densité de l'argile cuite ; porosité, fusibilité, effet de la cuisson intermittente sur l'argile.

A. HÉBERT.

Etude sur le sol du Nord des Etats-Unis ; F. J. ALWAY (*Am. Chem. Journ.*, t. 36, p. 580-594 ; 12.1906). — On a émis l'opinion que la fécondité des grandes plaines se trouvant sur la frontière des Etats-Unis et du Canada (2^e steppe), tient à la raison suivante : sous l'influence des hivers rigoureux, le sol gèle à une assez grande profondeur, de sorte que le sous-sol reste riche en eau, par suite d'un dégel incomplet. L'auteur montre que cette fécondité tient plutôt à la période de pluies qui précède l'été ; c'est ainsi que pour le froment le rendement en grain paraît dépendre des pluies tombées en mai et en juin.

Les parties superficielles du sol sont riches en azote ; le sous-sol est également riche en azote, ainsi qu'en alcali et en acide phosphorique, il renferme aussi beaucoup de carbonate de chaux.

Cette composition du sol a été déterminée jusqu'à la profondeur de 5 à 6 pieds. La fécondité de ces régions paraît plutôt dépendre de la nature du sous-sol que de la surface.

P. CARRÉ.

Etude sur le sol de la troisième steppe ; F. J. ALWAY et A. GORTNER (*Am. chem. Journ.*, t. 37, p. 1-7 ; 1.1907). — Le sol de la troisième steppe (qui s'étend des Montagnes rocheuses à la rivière Saskatchewan), est, en général, plus sablonneux que le sol de la deuxième steppe. La partie superficielle du sol est riche en azote, en potasse et en chaux, et renferme aussi de l'acide phosphorique ; le sous-sol renferme surtout des carbonates de Ca et de Mg, une petite quantité de sels de potasse, et une proportion assez élevée de manganèse, dont la présence n'a aucun rapport avec la coloration violette que prend le verre exposé sur le sol aux rayons solaires de cette contrée. L'analyse de l'eau du plus grand lac (Old Wives Lake) de la région a donné ; $D=1,018$; résidu sec par litre : 27^{gr},7055 composé en majeure partie de sulfate de soude.

P. CARRÉ.

Sur la distribution des carbonates dans la deuxième steppe ; F. J. **ALWAY** et G. R. **Mac DOLE** (*Am. Chem. Journ.*, t. 37, p. 275-283 ; 2. 1907). — Il résulte des nombreuses analyses effectuées par les auteurs, que le sol de la deuxième steppe est riche en carbonates de Ca et de Mg ; le sous-sol en renferme une proportion plus élevée que la surface. Le sous-sol est plus riche en carbonate lorsqu'il est formé par de l'argile d'origine rocheuse, que s'il est composé d'argile d'origine lacustre. Ces carbonates se rencontrent surtout dans les terrains dont le grain est de grandeur moyenne. Une teneur élevée en carbonates correspond à un faible coefficient hygroscopique du sol.

P. CARRÉ.

Détermination de l'azote urinaire par la méthode de Kjeldahl ; P.-B. **HACOK** (*Am. Chem. Soc.*, t. 39, p. 1634-1637 ; 11. 1907). — Les essais ont été faits avec du sulfate de cuivre en poudre, du mercure, du sulfate de potasse et du mercure ; il faut au moins 30 min. dans chacun des trois procédés pour qu'il y ait décomposition complète de l'urine. Il y a perte d'azote en présence d'un excès de sulfate de cuivre.

O. BOUDOUARD.

Aspect cristallin du tartrate de calcium, son application à la recherche de l'acide tartrique et des tartrates ; A. L. **SULLIVAN** et C. A. **CRAMPTON** (*Am. chem. Journ.*, t. 36, p. 419-426 ; 11. 1906). — L'examen microscopique du précipité de tartrate de calcium constitue un excellent moyen de recherche de l'ac. tartrique et des tartrates dans les vins, les cidres, les fruits, les sirops, etc. On trouvera dans le mémoire original la photographie de l'aspect que présente une préparation microscopique de tartrate de calcium. Dans le cas des sirops, on précipite tout d'abord les acides organiques par l'acétate de plomb, on décompose le précipité par H_2S , et on opère sur la solution acide concentrée de telle façon que sa teneur en matière solide ne dépasse pas 30 0/0. Pour la précipitation du tartrate on opère ainsi : 50 cc. de solution, neutralisée s'il y a lieu par KOH, sont additionnés de quelques gouttes d'une solution d'acétate de Na à 20 0/0, et acidulés par l'acide acétique ; on y ajoute ensuite 10 cc. d'une solution de $CaCl_2$ à 30-40 0/0, et on abandonne au repos 12 et 15 heures. Le précipité cristallisé qui se dépose est examiné au microscope. L'aspect du tartrate de calcium est très caractéristique et totalement différent de l'aspect des sels de calcium d'autres acides organiques (citrique, oxalique). Lorsque l'aspect du précipité n'est pas suffisamment probant, on peut confirmer l'absence ou la présence de l'acide tar-

trique, en dissolvant ce précipité dans une faible quantité d'acide nitrique, et en traitant la solution par le nitrate d'argent ammoniacal, après avoir précipité le Ca au moyen de CO_3Na^2 . La présence de l'alun ou d'une faible quantité d'acide minéral, empêche la précipitation du tartrate de Ca.

P. CARRÉ.

Détermination de l'acide benzoïque dans les ketchups, fruits et cidres ; H. S. REED (*Am. Chem. Soc.*, t. 39, p. 1626-1629 ; 11.1907).

Caractérisation de quelques substances importantes au point de vue physiologique ; R. O. HERZOG (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 351, p. 263-266 ; 30.1.1907). — 1° *Acide lactique*. L'auteur caractérise cet acide au moyen de l'action de l'iode sur son sel d'argent, réaction qui donne de l'aldéhyde :



2° *α -Amino-acides*. Les α -amino-acides sont caractérisés par la même réaction que ci-dessus, après avoir été préalablement transformés en oxyacides par action du nitrite d'argent sur leur chlorhydrate.

3° *Détermination quantitative de l'alcool dans les solutions aqueuses*. Le permanganate de K (1 gr.) se dissout dans SO_4H^2 conc. (500 cm³) avec une coloration vert émeraude. Cette sol. traitée par un réducteur (l'alcool, par exemple), passe par toute une série de teintes jusqu'au violet. L'auteur a fondé sur ces phénomènes une méthode de titrage de l'alcool.

R. MARQUIS.

La détermination polarimétrique du saccharose. L'effet de la défécation par le sous-acétate de plomb sur l'activité optique et le pouvoir réducteur des solutions sucrées ; F. WATTS et H. A. TEMPANY (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 53-58 ; 1.1908). — Les auteurs sont arrivés aux conclusions générales suivantes : 1° des quantités excessives de sous-acétate de plomb exercent une influence notable sur l'activité optique et le pouvoir réducteur de solutions de sucre interverti ; 2° quand on évite un excès de ce réactif, ce qu'il est facile de réaliser dans la pratique analytique, la défécation par l'acétate basique de plomb anhydre sec ne cause aucune erreur appréciable.

A. HÉBERT.

Analyse de la crème glacée ; C.-D. HOWARD (*Am. Chem. Soc.*, t. 39, p. 1622-1626 ; 11.1907).

Solubilité et coefficients d'extraction des couleurs dans les aliments ; E. GUDEMAN (*Am. Chem. Soc.*, t. 39, p. 1629-1634 ; 11.1907). — Résultats numériques relatifs à des couleurs naturelles et artificielles ; les dissolvants employés ont été très variés (eau, acide chlorhydrique, ammoniacque, alcools, éthers, sulfure et chlorure de carbone, chloroforme, etc.). O. BOUDOUARD.

Sur une réaction colorée des protéides avec la formaldéhyde ; S. F. ACREE (*Am. chem. Journ.*, t. 37, p. 604-619 ; 6.1907). — Les protéides donnent une coloration violette avec la formaldéhyde en présence d'acide sulfurique ; 0^{sr},01 de substance sont additionnés de 0^{cc},1 d'une solution de formaldéhyde au 1/5000 ; 2 à 3 min. après, on ajoute, sans mélanger, 0^{cc},5 SO⁴H² ; il se produit à la surface de séparation une coloration violette. Si l'on ajoute la formaldéhyde à la solution sulfurique de protéide, la coloration n'apparaît que lentement.

On trouvera dans le mémoire original un tableau qui résume les essais effectués sur 42 protéides et sur 136 substances à fonction très diverses, amino-acides, polypeptides, amides, urées, semicarbazides, hydrazines, sucres, éthers, phénols, dérivés azotés cycliques, etc.

L'auteur ne partage pas la façon de voir de Rosenheim (*Biol. chem. J.*, t. 1, p. 233), d'après laquelle cette réaction serait due à la présence de dérivés de l'indol. P. CARRÉ.

APPAREILS

Une modification de l'appareil de Victor Meyer pour prendre les densités de vapeur ; T.-S. PATTERSON (*Chem. News.*, t. 97, p. 73 ; 2.1908). — La modification introduite par l'auteur dans cet appareil porte sur la façon d'introduire l'ampoule renfermant le corps à volatiliser dans le réservoir. Voir le dessin dans l'article original. A. HÉBERT.

Appareil pour déterminer la solubilité des solides dans les liquides ; P. P. VEIMARN (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 228-234 ; 1906, fasc. 1). — Voir la description et le dessin dans le mém. original.

A. CORVISY.

Appareil à extraction pour les graisses ; G. S. FRAPS (*Am. chem. Journ.*, t. 37, p. 85-87 ; 1.1907).

Appareil à extraction pour de petites quantités de matière ; C. L. JACKSON et J. E. ZANETTI (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 461-464 ; 10.1907).

Sur un nouveau chronographe perfectionné ; Robert Ludwig MOND et Meyer WILDERMANN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 54, p. 294-304 ; 23.1.1906). — Description, avec figures, d'un appareil permettant d'inscrire un phénomène quelconque en fonction du temps, à 1/10 de seconde près.

M. VÈZES.

Photomètre portatif ; J. A. EVANS (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 1009-1011 ; 7.1907). — Appareil permettant de déterminer sur place, en quelques minutes, le pouvoir éclairant des appareils installés sur la voie publique.

O. BOUDOUARD.

ERRATA

Tome 3, page 56, ligne 14 en montant :

Après *en les réunissant*, ajouter : *parallèlement*.

Page 60. — Modifier ainsi la moitié droite du tableau en haut de la page :

0,4343 K 10 ⁴	$a - x$	au lieu de	$a - x$	0,4343 K 10 ⁴
--------------------------	---------	------------	---------	--------------------------

Page 61. — Tableau du bas, lire 86 au lieu de 89.

Page 62. — Tableau du bas, lire 77 au lieu de 79.

CHIMIE GÉNÉRALE

Agrégation moléculaire en solution confirmée par les mélanges aqueux d'acide sulfurique avec les sulfates minéraux ; J. HOLMES et P. J. SAGEMAN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1606-1619 ; 9. 1907). — Les auteurs ont déterminé les données volumétriques d'une série de mélanges d'acide sulfurique dilué avec des solutions aqueuses de sulfates minéraux neutres. Dans tous les cas, le volume du mélange a été trouvé supérieur à la somme des volumes initiaux. En considérant les résultats obtenus, les auteurs concluent que les transformations volumétriques sont dues aux forces physiques inhérentes aux molécules et cette théorie est appuyée par une comparaison avec les résultats obtenus avec des mélanges dans lesquels la transformation chimique s'effectue d'une façon certaine. — Par élimination des influences extérieures dues au milieu de la solution, on a pu déterminer les agrégations relatives aux molécules réagissantes.

A. HÉBERT.

Formule d'absorption ; J. W. Mac BAIN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1683-1687 ; 10. 1907). — Les résultats des travaux récents sur l'absorption ont été exprimés par une des deux formules suivantes qui sont applicables aux gaz ou aux solutions :

$$(1) \quad \frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}} = \beta \left(\frac{a-x}{v} \right)^{\frac{1}{p}}$$

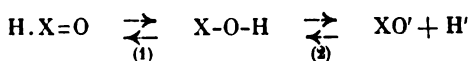
$$(2) \quad \lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v} \right)^{-n}$$

et dans lesquelles x est la quantité de substance absorbée, a la quantité totale de cette substance, $\frac{a-x}{v} = c$ sa concentration dans la phase fluide, m le poids de substance absorbante et λ , β , α , p et n sont des constantes. — Il y a plusieurs inconvénients sérieux à employer la formule (2) dans laquelle on rapporte un équilibre à un paramètre $\frac{a}{v}$ avec lequel il n'a aucun rapport apparent. Cette expression, introduite pour représenter la quantité d'absorption, ne conduit à aucun nombre défini caractéristique de chaque

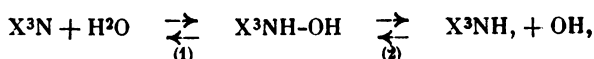
espèce de substances et, d'autre part, ses résultats sont inconciliables avec ceux de l'autre formule et avec l'expérience.

A. HÉBERT.

Une méthode pour la détermination de l'équilibre en solution aqueuse des amines, des pseudo-acides, des pseudo-bases et des lactones ; T. S. MOORE (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1373-1379 ; 8.1907). — Les différents sortes de composés examinés ont comme propriété commune que leurs solutions aqueuses contiennent, en plus des ions, deux formes non ionisées. Les relations entre les différentes transformations possibles sont exprimées par l'équation :



pour les pseudo-acides ; par une équation analogue pour les pseudo-bases, et par



pour les amines.

Les constantes de réaction des équations (1) et (2) ne peuvent pas, en général, être déterminées directement, bien que leur détermination soit d'une grande importance. La constante de réaction (2) est la constante d'ionisation vraie de l'acide ou de la base, et la constante de réaction (1) représente la relation entre les deux formes du pseudo-acide ou entre l'amine et son hydrate.

L'auteur montre que ces constantes, aussi bien que leurs coefficients de température, peuvent être calculées d'après les résultats des mesures de partage de la substance entre l'eau et un autre solvant, et de la constante d'ionisation apparente (calculée d'après la conductivité électrique ou le degré d'hydrolyse des sels) à différentes températures.

A. HÉBERT.

Le poids spécifique dans les séries isomorphes ; B. GOSSNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2373 à 2376 ; 1907). — Le volume moléculaire d'un corps, c'est-à-dire le quotient de son poids moléculaire par son poids spécifique, est à peu près constant pour une même série de sels isomorphes. On a cité des exceptions à cette règle purement approximative, en particulier, pour les sulfates et sélénates cobalto-alcalins, moins denses que les sels de nickel correspondants, bien que leur poids moléculaire soit plus élevé.

L'auteur cite comme de nouvelles exceptions à cette règle deux

séries de fluosels isomorphes, où le poids moléculaire et la densité ne varient pas dans le même sens :

II

$\text{SiF}_6\text{R} + 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{R} = \text{Ni}$	Co	Cu	Zn
Poids atomique....	58,7	59	63,6	65,4
Poids spécifique....	2134	2087	2222	2139
$\text{RF}_6\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{R} = \text{Si}$	Ti	Zn	Sn
Poids atomique....	28,4	48,1	90,6	119
Poids spécifique....	2139	2106	2258	2465

H. COPAUX.

Une nouvelle méthode pour déterminer les densités de vapeurs ; P. BLACKMAN (*Chem. News*, t. 96, p. 223-224 ; 11.1907). — Le principe de cette méthode est analogue à celui des procédés jusqu'ici employés ; mais le volume de vapeur dégagée est indiqué par le déplacement d'un index de mercure dans un tube capillaire.

A. HÉBERT.

Les constantes d'ionisation « vraie » et les constantes d'hydratation de la pipéridine, de l'ammoniaque et de la triéthylamine ; T. S. MOORE (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1379-1384 ; 8.1907). — Les équations indiquées dans le mémoire précédent ont été appliquées aux résultats de Hantzsch et Sebalt (*Zeit. physikal. Chem.*, 1899, t. 30, p. 259), de Hantzsch et Vagt (*Zeit. physikal. Chem.*, 1901, t. 38, p. 703) et de Dawson et Mac Crae (*Bulletin* (3), t. 26, p. 71 et 1124 ; t. 28, p. 215) sur la pipéridine, l'ammoniaque et la triéthylamine, et on a déterminé pour différentes températures les valeurs des constantes d'ionisation vraie k_1 et les constantes d'hydratation k_2 :

$$k_2 C_{\text{NX}^+} = C_{\text{NX}^+\text{HOH}} \quad \text{et} \quad k_1 C_{\text{NX}^+\text{HOH}} = C_{\text{NX}^+\text{H}} \times C_{\text{OH}}$$

A 20°, notamment, on a trouvé :

	$k_1 \times 100.$	$k_2.$
Pipéridine.....	0,156	2,83
Ammoniaque.....	0,00623	0,56
Triéthylamine.....	0,064	1,86

La chaleur de neutralisation des trois bases et la chaleur de dissolution de l'ammoniaque ont été calculées et les valeurs trouvées se rapprochaient des résultats expérimentaux d'une façon très satisfaisante.

A. HÉBERT.

Sur la théorie des indicateurs ionisés et celle des indicateurs chromophores ; P. ROHLAND (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2172 à 2174 ; 1907). — L'auteur, en réponse à une observation de Hantzsch, met en comparaison les deux manières d'interpréter le

virage des indicateurs colorés : celle qui s'appuie sur l'ionisation de l'indicateur et celle qui attribue le changement de couleur à une transposition intramoléculaire (pseudo-acides). Il fait observer que les partisans de la seconde explication admettent la formation d'une liaison lactonique, lors de la décoloration. Or, en d'autres cas de la chimie organique, la rupture de l'anneau lactonique passe justement pour être accompagnée de décoloration.

La transposition moléculaire n'explique pas non plus pourquoi la phtaléine est rose en liqueur faiblement alcaline, et incolore si l'alcali est fortement concentré.

La théorie des ions indicateurs lui paraît plus simple et moins contradictoire.

H. COPAUX.

Études colorimétriques sur le cuivre; MILBAUER et STANEK (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 644 à 656; 1907). — On ajoute de l'ammoniaque ou des sels organiques alcalins à des poids égaux de sulfate de cuivre et l'on détermine au colorimètre l'intensité comparative de la solution bleue. C'est la combinaison ammoniacale qui est de beaucoup la plus colorée; le chlorure d'ammonium et l'ammoniaque en excès affaiblissent l'intensité; le carbonate d'ammoniaque l'augmente, au contraire.

H. COPAUX.

Comparaison colorimétrique des sels de cuivre et de nickel; MILBAUER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 656 à 657; 1907). — La comparaison colorimétrique des liqueurs ammoniacales de cuivre et de nickel montre qu'une partie de cuivre possède, dans les mêmes conditions de milieu, une intensité de coloration égale à celle de 18 parties de nickel.

H. COPAUX.

Sur la préparation des éléments colloïdaux; A. LOTTERMOSER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 632-639; 4.1908). — Résumé des travaux parus sur le sujet. Ces travaux ont déjà été analysés au *Bulletin* (3), t. 30, p. 390, 392; 1903 — t. 32, p. 1242; 1904 — t. 34, p. 509, 625, 775, 1276; 1905 — t. 36, p. 612, 870; 1906. . . . Voyez aussi Zsigmondy, *Zur Erkenntnis der Kolloide*, Iéna, 1905).

P. CARRÉ.

Contribution à la préparation d'hydrosols et d'organosols des sulfures métalliques; LOTTERMOSER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 293-306; 11.4.1907). — L'auteur prépare l'hydrosol du sulfure de mercure non pas avec HgCl_2 comme Winssinger (*Bull. Soc. chim.* (2), t. 49, p. 452; 1888), mais en partant du cyanure

mercurique qui présente l'avantage de posséder, même en sol., une concentration en ions extrêmement faible et nullement ou à peine augmentée dans le traitement avec H^2S . On ne peut chasser HCN formé, par H^2S ou CO^2 , mais on peut l'enlever complètement par dialyse, en ayant soin, pour éviter la transformation de l'hydrosol en gel, de faire passer un faible courant de H^2S que l'on chasse ensuite par CO^2 . On peut encore plus facilement se débarrasser de HCN par distill. sous pression réduite dans une atmosphère de H^2S . On obtient ainsi avec une sol. de cyanure de Hg saturée à froid (12 gr. dans 100 cc.), un liq. brun foncé, opaque, d'apparence huileuse et de densité 1.0638 à 17°. Cet hydrosol renferme de l'eau d'absorption, vraisemblablement sous un état fortement condensé. Comparé à celui de Winssinger, il a moins de tendance à former un dépôt, parce que ses particules sont plus petites. Sous l'ultramicroscope, il se comporte comme l'hydrosol de Pt de Bredig, la color. blanc bleuâtre des particules est cependant encore plus régulière.

L'hydrosol de CuS se forme de même en employant, au lieu de SO^4Cu en sol. ammoniacale (Spring et de Boeck, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 48, p. 165 ; 1887), le sel de Cu duglycocolle. La sol. de ce sel sat. à froid est transformée par H^2S en un liq. brun foncé, d'où les électrolytes (HCl) pptent le gel de CuS . A chaud, il se forme au contraire un hydrosol vert olive foncé ; l'hydrosol brun devient lui-même vert par la chaleur. Cette différence de couleur de CuS peut aussi s'observer dans la pptation directe du gel. Au spectroscope, l'hydrosol brun n'absorbe pas la partie rouge du spectre, tandis que cette absorption se produit avec l'hydrosol vert. Avec l'ultramicroscope, on constate que l'hydrosol de CuS se rapproche de celui de Ag et que l'hydrosol brun n'est formé que de particules amicroscopiques.

Avec les mêmes sels, on peut également obtenir de la même façon et très facil. des organosols de HgS et de CuS ; on peut employer avec avantage le dér. cuivrique de l'éther acétylacétique, plus sol. dans l'éther et C^6H^6 que le sel de Cu du glycocolle, ce qui a permis en particulier la préparation de l'éhérosol de CuS .

F. MARCH.

Causes d'émission des spectres de flammes Bunsen ; réponse à une critique de M. Baur ; C. FREDENHAGEN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2858-2861). — Discussion relative au rôle de l'oxygène dans la production des spectres de flammes. Les divers métaux étudiés (alcalins, alcalino-terreux et cuivre) se comportent différemment

suivant la zone de la flamme dans laquelle ils se trouvent. Les métaux alcalins, à cause de leur grande affinité, s'oxydent déjà dans la zone interne de combustion généralement appelée zone réductrice, tandis que le cuivre s'oxyde d'abord dans la zone externe de combustion, généralement appelée zone oxydante. L'auteur rappelle à ce sujet l'expérience de Smithells (*Phil. Magazine*, 1895, t. 39, p. 132); l'appareil de Beckmann pour l'étude des spectres de flammes (*Zeitsch. physik. Ch.*, 1907, t. 57, p. 641) peut aussi être employé pour reproduire la même expérience: une solution contenant du lithium et du cuivre donne une flamme, rouge à l'intérieur, verte à l'extérieur. O. BOUDOUARD.

L'effet de la pression sur le spectre de l'arc. Fer; W. G. DUFFIELD (*Chem. News.*, t. 96, p. 153-154; 9.1907). — L'examen du spectre a été fait dans un spectroscopie au moyen d'un réseau; l'arc était formé dans un cylindre à pression entre des pôles métalliques opposés à une fenêtre de verre par laquelle on observe. Le fer a donné les résultats suivants: 1° quand la pression augmente, toutes les lignes deviennent plus larges; la proportion de l'élargissement varie avec les différentes lignes, cet élargissement pouvant être symétrique ou non; 2° sous pression, la partie la plus intense de chaque ligne est déplacée, le déplacement se faisant du côté rouge du spectre, les lignes renversées étant également déplacées. On peut considérer pour le fer trois séries de lignes dont les déplacements sont dans les rapports 1 : 2 : 4; la relation entre la pression et le déplacement est généralement linéaire; 3° avec la pression, les lignes renversées deviennent plus nombreuses et plus larges; le renversement est maximum vers 20 à 25 atmosphères, puis il décroît; il peut être synétrique ou non; 4° l'intensité émise par l'arc au fer à haute pression est beaucoup plus forte qu'à la pression atmosphérique; la pression produit des variations dans l'intensité relative des lignes. A. HÉBERT.

Relation entre le spectre d'absorption et le pouvoir rotatoire optique (2° partie). Les acides tartriques; A. W. STEWART (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1537-1543; 9.1907). — Les spectres d'absorption des deux formes actives d'acide tartrique sont identiques et présentent seulement une légère absorption générale. Un mélange équimoléculaire des deux acides actifs, contenant le même poids d'acide que dans le cas précédent, donne une absorption générale plus forte, prouvant ainsi que l'acide racémique a un plus grand pouvoir d'absorption que les formes actives. Cependant,

quand on dilue la solution d'acide racémique, son pouvoir absorbant se rapproche de plus en plus de celui des acides actifs et finit par l'égaliser; ce qui montre qu'en solution diluée, l'acide racémique est dédoublé en ses deux formes actives ainsi que l'avaient indiqué jusqu'ici la cryoscopie et l'ébullioscopie. — Ces résultats spectroscopiques étaient confirmés par ceux un peu semblables obtenus avec les limonènes actifs et le dipentène.

Au point de vue spectroscopique, l'acide racémique et les acides tartriques actifs sont vis-à-vis les uns des autres dans la même relation qu'un sel double avec ses composants. — Il ne se forme aucun composé double semblable quand on mélange des solutions d'acides maléique et fumarique.

A. HÉBERT.

L'influence des solvants sur le pouvoir rotatoire des composés optiquement actifs (10^e partie). Influence de la constitution et du degré de saturation du solvant; Th. PATTERSON, A. HENDERSON et F. W. FAIRLIE (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1838-1846; 41.1907). — Les auteurs ont examiné au point de vue du pouvoir rotatoire les solutions de tartrate d'éthyle dans le fumarate d'éthyle, le maléate d'éthyle et le succinate d'éthyle. Les éthers fumarique et maléique ont sensiblement le même effet, qui est d'ailleurs plus marqué que celui de l'éther succinique. Les résultats sont discutés au sujet de la combinaison du solvant et du corps dissous.

A. HÉBERT.

Sur la radio-activité et la teneur en arsenic des eaux de sources minérales de Dürkheim; E. EBLER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 737-738; 4.1908). — La classification périodique des éléments fait prévoir l'existence d'un élément radio-actif venant se placer à la suite du cæsium dans la série des métaux alcalins. L'auteur a pensé que, si cet élément existe, on doit surtout le rechercher dans les eaux minérales radio-actives qui renferment du cæsium et du rubidium. Les recherches suivantes effectuées sur l'eau minérale de Dürkheim semblent confirmer ces prévisions.

Lorsqu'on sépare les métaux alcalino-terreux, le précipité n'est pas radio-actif; l'élément radio-actif reste avec les métaux alcalins. La radio-activité de la solution diminue par l'ébullition, sans doute parce que l'élément radio-actif se trouve à l'état de chlorure volatil avec la vapeur d'eau; en présence de HCl, l'élément radio-actif passe presque entièrement à la distillation. Lorsqu'on soumet le liquide distillé à l'électrolyse, avec une cathode de Hg, le Hg devient radio-actif et il perd sa radio-activité par agitation avec l'eau ou avec les

acides dilués. L'amalgame radio-actif déplace le Cs d'une solution de CsCl. L'élément radio-actif renfermé dans les eaux minérales de Dürkheim serait donc plus électro-positif que le Cs.

Le dépôt sédimentaire des sources de Dürkheim est également radio-actif. Il est très riche en As (10,7 0/0 As_2O_3) et ne renferme pas de baryum. Ces recherches sont poursuivies. P. CARRÉ.

Action chimique de l'émanation du radium (2^e partie). Sur les solutions contenant du cuivre et du plomb et sur l'eau; A. T. CAMERON et W. RAMSAY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1593-1606; 9.1907). — Il a été établi que l'émanation du radium donne de l'hélium quand on l'abandonne seule ou mélangée avec les gaz hydrogène et oxygène. Quand elle est dissoute dans l'eau, le produit gazeux est le néon, contenant une trace d'hélium et, en présence de nitrate de cuivre, le produit est l'argon, sans trace appréciable d'hélium. Les solutions de cuivre, après disparition de l'émanation par son contact avec elles, renferment une trace de lithium; en même temps, le poids du résidu qui consiste principalement en sels de sodium, est considérablement augmenté. Les expériences sur la transformation des solutions de plomb n'ont donné que des résultats préliminaires.

Les auteurs émettent l'hypothèse : 1^o que l'hélium et les particules α ne sont pas identiques; 2^o que l'hélium résulte de la dégradation d'une grosse molécule d'émanation par son bombardement avec les particules α ; 3^o que cette dégradation, quand l'émanation est seule ou mélangée avec l'oxygène et l'hydrogène, résulte dans le terme inférieur de cette série à laquelle appartient certainement l'émanation, notamment l'hélium; 4^o que, si les particules de masse supérieure à l'hydrogène ou à l'oxygène sont associées avec l'émanation, notamment l'eau à l'état liquide, quand la dégradation est moins complète, il se produit du néon; 5^o que, si des molécules de poids et de complexité encore plus grandes sont présentes comme dans le cas où l'émanation est dissoute dans une solution d'un sel de cuivre, le produit de la dégradation de l'émanation est l'argon.

Les auteurs sont ainsi amenés à penser que le cuivre est entraîné dans le processus de dégradation, étant amené au membre inférieur de sa série, le lithium, et que, en même temps, le sodium est produit en beaucoup plus grande quantité que le lithium.

Les expériences sur les gaz dégagés du nitrate de thorium montrent que l'acide carbonique est un des produits, ce qui peut être interprété par une hypothèse analogue, en supposant le car-

bone formé par la dégradation du thorium, terme le plus élevé de la série du carbone.

A. HÉBERT.

Sur l'ionium ; W. MARCKWALD et B. KEETMAN (*D. ch. G.*, t. 41, p. 49-50 ; 18.1.1908). — Après dissolution d'un minerai d'uranium dans NO^3H , si l'on sépare d'abord le ppté des sulfates insolubles (plomb, baryum, radium), puis que l'on ajoute HF , on a un ppté de fluorures (cérium, yttrium, thorium) très fortement actif. L'activité persiste si on le transforme en sulfates, et ensuite si l'on ppté à l'état d'oxalates la sol. de ceux-ci. La radiation α de ce produit est notablement moins forte que celle du polonium. L'action ionisante, l'absence d'émanation, ainsi que le caractère précédent permettent de l'identifier avec l'*ionium* de M. Boltwood (*Amer. J. of Sc.*, 4^e série, t. 24, p. 370), qui serait le produit intermédiaire entre l'uranium ou l'uranium X et le radium. On ne réussit pas à le séparer du thorium. Les auteurs appellent ensuite l'attention sur ce fait que l'uranite ou autunite est exempt de plomb, et cependant, pour quelques-uns, le plomb serait le produit ultime de transformation de l'uranium.

L. BOURGEOIS.

CHIMIE MINÉRALE

Sur la purification de l'hydrogène ; H. RECKLEBEN et G. LOCKEMANN (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 433-436 ; 3.1908). — Étude comparative de l'emploi : des hypochlorites, de Br, de I, de NO^3H , du bichromate, du permanganate, du bichlorure de mercure, du nitrate d'argent et de l'oxyde de cuivre, pour débarrasser l'hydrogène de l'hydrogène arsénié.

Les auteurs ont mesuré la vitesse maxima que l'on peut donner au courant d'hydrogène dégagé d'un appareil de Kipp ordinaire, pour que cet hydrogène ne renferme plus de AsH^3 après avoir été lavé dans une solution des corps précédents. Ils ont trouvé : 2 l. à l'heure pour l'hypochlorite de Na (qui doit être divisé par une colonne de ponce), ainsi que pour le lait d'hypochlorite de chaux ; 6 l. pour l'eau de brome ; 5 l. pour la solution de I dans KI ; 2 l. pour NO^3H fumant ; 6 l. et même 10 l. pour MnO^4K ; 6 l. pour NO^3Ag ; $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ et HgCl^2 absorbent mal AsH^3 , même avec un courant d'une faible vitesse. Ils concluent que dans les laboratoires, le MnO^4K est le plus avantageux lorsqu'on opère par voie

humide, et l'oxyde de cuivre lorsqu'on opère par voie sèche. Dans l'industrie on peut employer les hypochlorites en ayant soin de les utiliser sur une grande surface.

P. CARRÉ.

Absorption de l'iode par le carbone; O. C. M. DAVIS (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1666-1683; 10.1907). — L'auteur a étudié l'absorption de l'iode en solution dans des solvants organiques variés par le noir animal, le charbon de sucre et le charbon de noix de coco.

Il a déterminé l'effet de la température et du temps sur la quantité absorbée et il a comparé les valeurs absorbantes des trois formes de carbone examinées. L'effet de la température est très faible, mais celui du temps est très marqué.

Les recherches de l'auteur sur la question peuvent être résumées comme suit : 1° l'absorption de l'iode par des carbones de nature variée (noir animal, charbon de sucre, charbon de noix de coco) consiste dans une condensation de surface et une diffusion (solution solide) dans l'intérieur du carbone; 2° la condensation de surface est presque instantanée et est absolument complète en plusieurs heures; la diffusion a lieu en plusieurs semaines ou en plusieurs mois; 3° la nature indépendante du facteur condensation de surface est démontrée par le fait que, pour les expériences de courte durée, le même point d'équilibre est atteint dans tous les cas. Ce point d'équilibre est situé bien en dessous de la quantité absorbée qui résulte d'un contact plus prolongé avec une solution diluée ou concentrée; 4° pour le charbon de sucre et le charbon animal, la proportion absorbée est sensiblement la même, la condensation de surface jouant le rôle principal. Le charbon de noix de coco n'absorbe qu'un faible pourcentage de cette proportion qui est constituée surtout par la diffusion intérieure; 5° la proportion absorbée n'est pas indépendante de la nature de la surface absorbante pour des surfaces identiques; mais elle est spécifique, dépendant à la fois de la nature du solvant et du corps absorbant.

A. HÉBERT.

Le poids moléculaire du sulfate argentique et le poids atomique du soufre; T. W. RICHARDS et G. JONES (*Chem. News*, t. 96, p. 201-205 et 215-218; 11.1907). — Voyez *Bull. Soc. chim.* (4), t. 4, p. 466.

A. HÉBERT.

Sur la combinaison de l'oxygène et du bioxyde d'azote; A. MANDL et F. RUSS (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 486-491; 3.1908). — La combinaison de l'oxygène (1 vol.) et du bioxyde

d'azote (2 vol.) avec formation de peroxyde d'azote se fait plus ou moins facilement suivant le mode de préparation de l'oxygène employé. C'est ainsi que la réaction est presque totale lorsqu'on se sert de l'oxygène provenant de la distillation de l'air liquide, tandis qu'elle est incomplète si l'on emploie de l'oxygène préparé au moyen du bioxyde de baryum ou du bichromate. Avec l'oxygène électrolytique la réaction est plus rapide lorsque cet oxygène a passé sur la mousse de palladium chauffée. Lorsqu'on emploie de l'oxygène ozonisé la réaction est incomplète.

Les auteurs concluent de leurs expériences que la combinaison de l'oxygène et du bioxyde d'azote purs est lente, et que la présence d'un catalyseur est nécessaire pour la rendre rapide. L'action de ce catalyseur (les auteurs n'en précisent pas la nature) serait annulée par l'ozone et par l'eau oxygénée. P. CARRÉ.

Les volumes atomiques du phosphore; E. B. R. PRIDEAUX (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1711-1715; 10.1907). — L'auteur a déterminé les coefficients de dilatation du phosphore et du pentachlorure de phosphore et a calculé les valeurs des constantes d'après les équations $V_t = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$ exprimant la dilatation du phosphore entre 50° et 235° et $V_t = V_0(1 + \alpha t)$ exprimant la dilatation du pentachlorure de phosphore entre 160° et 190°. De ces équations, on a tiré les valeurs des volumes spécifiques du phosphore et du pentachlorure de phosphore à leur point d'ébullition respectif. — Le volume atomique du phosphore pentavalent peut ainsi être comparé avec celui du phosphore trivalent et élémentaire :

Volume atomique du phosphore trivalent.....	25,06
— — — pentavalent.....	15,10
— — — élémentaire.....	20,04

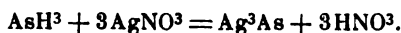
A. HÉBERT.

La vitesse et le mécanisme de la réaction entre l'iode et l'acide hypophosphoreux; B. D. STEELE (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1644-1659; 10.1907). — La vitesse et le mécanisme de la réaction entre l'iode et l'acide hypophosphoreux ont été étudiés dans des conditions variées; l'auteur est arrivé aux résultats suivants : 1° la vitesse de l'oxydation de l'acide hypophosphoreux par l'iode est indépendante de la concentration de l'iode à condition que cette dernière soit supérieure à 0,004 N. La valeur limite de cette concentration paraît varier avec la concentration initiale de l'acide hypo-

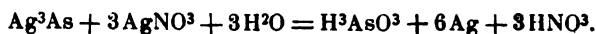
phosphoreux ; 2° la réaction est unimoléculaire relativement à l'acide hypophosphoreux, mais elle est catalytiquement accélérée par les ions hydrogène ; 3° par suite de la production des ions hydrogène au cours de la réaction, la vitesse, en l'absence d'une grande concentration initiale de l'acide, subit une accélération autocatalytique ; 4° la grandeur du coefficient de vitesse k , paraît varier dans des limites étroites avec la concentration initiale de l'acide hypophosphoreux et de l'acide ajouté. A. HÉBERT.

Action de l'hydrogène arsénié sur les solutions des sels de métaux lourds ; RECKLEBEN, LOCKERMANN et ECKARDT (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 671 à 709 ; 1907). — L'hydrogène arsénié se conserve bien sur une solution de chlorure de sodium fraîchement bouillie et concentrée le plus possible ; il est absorbé complètement et rapidement par les solutions de nitrate d'argent, beaucoup moins bien par les sels de mercure, de cuivre, de plomb, d'étain et de fer.

Avec le nitrate d'argent en solution neutre ou faiblement acide, il se fait à la fois de l'arséniure d'argent et de l'acide arsénieux :



L'arséniure, peu stable envers le nitrate d'argent en excès, réagit à son contact en donnant de l'argent métallique et de l'acide arsénieux :



En solution ammoniacale étendue, le nitrate d'argent donne avec l'hydrogène arsénié, ou avec l'arsenic lui-même, diverses réactions superposées d'où résulte en somme la formation d'argent métallique, de nitrate et d'arséniate d'ammoniaque.

L'hydrogène arsénié se dose bien par absorption dans les liqueurs ammoniacales de nitrate d'argent, mais non pas dans celles du chlorure. Il s'oxyde très facilement sous l'influence de l'air, en présence d'ammoniaque. H. COPAUX.

Une révision du poids atomique du potassium ; T. W. RICHARDS et E. MUELLER (*Chem. News.*, t. 96, p. 156-159 et 170-173 ; 9.1907). — Les expériences des auteurs peuvent être résumées de la façon suivante : 1° le bromure de potassium pur a été préparé par action du brome sur l'oxalate de potassium ; 2° l'hydrate de potassium pur a été obtenu par électrolyse de l'oxalate en

présence de mercure et régénération de la potasse par traitement de l'amalgame à l'eau ; 3° on a trouvé comme rapport de l'argent au bromure de potassium 100.000 : 110.319. Le poids atomique du potassium serait ainsi 39,1143 pour $\text{Ag} = 107,930$ et $\text{Br} = 79,953$; 4° le rapport du bromure d'argent au bromure de potassium serait de 100.000 : 63.373, d'où $\text{K} = 39.1135$; 5° ces valeurs confirment celles trouvées en partant du chlorure de potassium qui donnent $\text{K} = 39,114$; 6° ces divers valeurs s'accordent avec la valeur du poids atomique du chlore relativement à l'argent et au brome.

A. HÉBERT.

Sur la gaylussite et un deuxième carbonate double de calcium et de sodium ; O. BUETSCHLI (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 556-560 ; 14.6.1907). — Dans l'action de KOH conc. renfermant CO^3K^2 sur CO^3Ca , l'auteur a observé la formation de deux sels doubles, crist. dans le système hexagonal : A, de formule $2(\text{CO}^3\text{Ca}) + 3(\text{CO}^3\text{K}^2) + 6\text{H}^2\text{O}$, et B, $\text{CO}^3\text{Ca} + \text{CO}^3\text{K}^2$. Ce dernier se transforme par deux ou trois traitements avec une sol. sat. de CO^3Na^2 en *gaylussite* que l'on peut encore obtenir en dissolvant 4 à 5 gr. de CaCl^2 dans un peu d'eau ajoutant un grand excès d'une sol. sat. de CO^3Na^2 et laissant en repos 24 heures. La *gaylussite* s'effleurit rapidement à 105° ; si on la traite de nouveau par CO^3Na^2 elle reprend sa forme cristalline.

Si l'on traite le CO^3Ca ppté sec, à $40-50^\circ$, par une sol. sat. de CO^3Na^2 , on n'obtient pas ou très peu de *gaylussite*. Au contraire, avec un mél. de parties égales de NaOH à 35 0/0 et d'une sol. sat. de CO^3Na^2 , il se forme de beaux cristaux, mais tout différents de ceux de la *gaylussite* et constituant un nouveau carbonate double qui reste inaltéré à 105° et correspondrait à la form. $\text{CO}^3\text{Na}^2 + \text{CO}^3\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$. Ce sel n'est cependant pas tout à fait pur et renferme un peu de CO^3Ca .

CO^3Ca se trouve à l'état amorphe dans la carapace des écrevisses, des homards et du myriapode *Iulus*. Quand on traite par H^2O à froid la carapace de homard, on obtient des crist. de formule $\text{CO}^3\text{Ca} + 6\text{H}^2\text{O}$; avec une sol. sat. de CO^3Na^2 , il se forme rapidement des crist. de *gaylussite*. Au contraire, la coque d'œuf de poule et les aig. de l'éponge *leucandra aspera* n'en donnent pas et sont formées de calcite. L'aragonite de Bilin fournit au bout de 36 heures des crist. bien formés, tandis que le spath d'Islande en donne à peine.

Les sels doubles de potasse A et B sont rapidement transformés par une sol. sat. de CO^3Na^2 en *gaylussite* ; de même, les sels

doubles de soude A et B sont transformés par CO^3K^2 en sel double de potasse A.

F. MARCH.

Acide permanganique; M. M. P. MUIR (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1485-1490; 9.1907). — En ajoutant la quantité équivalente d'acide sulfurique dilué à une solution de permanganate de baryum, filtrant sur du coton de verre et évaporant dans le vide sec, on peut obtenir une solution d'acide permanganique MnO^3H renfermant 17 0/0 de ce produit. La solution concentrée de ce corps, abandonnée dans un vase ouvert, dépose des oxydes bruns de manganèse ($x \text{ MnO}^2$, $y \text{ MnO}$ pour lesquels $x=20$ et y varie de 6 à 10) mélangés avec des cristaux bleu violet de l'acide. Ces cristaux ne peuvent être préparés à l'état pur. Une solution très diluée d'acide permanganique peut bouillir sans décomposition; une solution contenant 4 0/0 environ de l'acide dépose une pellicule brune sur le verre quand elle est abandonnée à elle-même pendant quelque temps. Des solutions plus concentrées se décomposent graduellement avec dégagement d'oxygène ozonisé; quand on les évapore à sec sur l'acide sulfurique dans le vide, elles donnent du bioxyde de manganèse noir, presque pur.

A. HÉBERT.

Sur les métalamines à noyaux multiples (3^e communication). Sur les sels dodécamine et hexa-éthylène-diamine-hexoltétracobaltiques; A. WERNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2103 à 2125; 1907). — Voir l'original.

H. COPAUX.

Sur les sels dichloro-dipropylènediamine-cobaltiques stéréoisomères; A. WERNER et A. FREELICH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2225 à 2236; 1907). — Les sels dichloro-dipropylènediamine-cobaltiques correspondent aux sels dichloro-diéthylènediamine étudiés précédemment et doivent présenter, comme eux, plusieurs variétés stéréoisomériques, mais la propylènediamine-1.2 renfermant un carbone asymétrique, le nombre des isomères possibles est plus grand. On peut, en effet, prévoir quatre séries praséo. inactives et six séries violéo. inactives, parmi lesquelles deux séries praséo. et trois séries violéo. seront dédoublables en formes actives, puisqu'elles contiennent 2 molécules d'amine ayant même carbone asymétrique. En fait, il a été obtenu jusqu'ici une série praséo. et une série violéo.

Le chlorure praséo. acide $[\text{Cl}^2\text{Copr}^2]\text{Cl} + \text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}$ est le point de départ de la série praséo. Il s'obtient par oxydation d'une liqueur de chlorure de cobalt additionnée de propylènediamine.

Lui et ses homologues sont d'un vert intense et renferment deux atomes de chlore dissimulés, comme les sels d'éthylènediamine correspondants, mais ils sont beaucoup plus solubles et leur radical est moins stable.

Le chlorure, chauffé à 105°, se transforme en grande partie en chlorure violéo. Les sels violéo. n'ont d'ailleurs qu'une stabilité encore plus faible et se prêtent mal à l'étude. H. COPAUX.

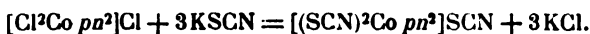
Sur les cobaltinitrites ; K. HOFMANN et O. BURGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3298-3301 ; 1907). — L'auteur s'est demandé si l'acide nitreux très solidement lié des cobaltinitrites possédait bien dans ces corps la structure normale de l'acide nitreux ordinaire $O=N.OH$. ou bien celle des groupes nitrés. — Il a décomposé par la chaleur les cobaltinitrites d'ammonium et d'éthylammonium



en présence de minium, pour retenir les vapeurs nitreuses. Or, l'analyse des gaz dégagés lui montre que trois radicaux nitreux sont liés à l'ammonium, tout comme dans le nitrite simple.

H. COPAUX.

Sur les sels di-isosulfocyno-dipropylènediamine- et dipropylènediamine-cobaltiques ; A. WERNER et K. DAWE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 789-799 ; 1907). — Le chlorure dichloro-1.6-dipropylènediamine-cobaltique réagit à chaud sur CNSK suivant l'équation :

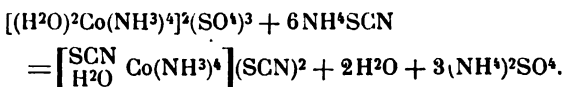


Le produit obtenu est le sulfocyanate de la série di-isosulfocyno-dipropylènediamine-cobaltique. Ce sel et ses congénères ressemblent étroitement aux sels correspondants de la série de l'éthylènediamine. Ils ont une couleur rouge rubis et cristallisent avec une facilité particulière. Oxydés par Cl en solution, ils se transforment en sels dipropylènediamine-diammincobaltiques : $\left(\begin{smallmatrix} H^3N \\ H^3N \end{smallmatrix} Co\,pn^2 \right) X^3$ ce qui montre que le radical sulfocyanogène s'y trouve lié au cobalt par l'azote. La structure dissymétrique de la propylènediamine fait prévoir pour ces combinaisons dix formes isomériques, de propriétés très voisines. Dans un seul cas pourtant, celui de l'iodure, on a pu distinguer deux variétés différentes par la forme cristalline et la solubilité. La recherche n'a d'ailleurs pas été poussée davantage, les isomères attendus ayant été trouvés beaucoup

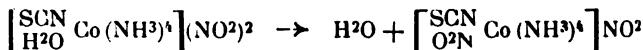
plus facilement dans la série dinitrodipropylènediaminecobaltique $[(O^2N)^2CO pn^2]X$.

H. COPAUX.

Isomérisie de structure des sulfocyanates et des nitrites ; A. WERNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 765-789 ; 1907). — Werner et Klien ont décrit des sels sulfocyno-nitrotétraminecobaltiques ayant pour formule : $\left[\begin{smallmatrix} NCS \\ O^2N \end{smallmatrix} Co(NH^3)^4 \right] X$. La série isosulfocyanique, tautomère de la précédente, a été obtenue à son tour en partant du sulfate diaquotétraminecobaltique. Ce sel, traité par $NH^4S.CN$, donne le sulfocyanate d'isosulfocyno-aquo-tétramine, d'où l'on dérive aisément les autres sels de la même série, en particulier le nitrite :



Or, le nitrite isosulfocyno-aquo., chauffé à l'étuve, passe à l'état de nitrite isosulfocyno-nitro.



Donc les sels de l'acide sulfocyanique peuvent exister sous deux formes isomériques, offrant entre elles le même rapport que les éthers sulfocyaniques normaux et les sénévols. Une isomérisie du même genre a été constatée parmi les sels dinitritodiéthylènediaminecobaltiques.

H. COPAUX.

Les différentes colorations de l'oxyde de fer ; L. WOEHLE et C. CONDREA (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 481-486 ; 3.1908). — On sait que l'oxyde de fer peut prendre une nuance jaune, brune ou violette suivant qu'on le chauffe avec 2, 4 ou 6 0/0 de chlorure de sodium. Les auteurs cherchent à préciser les circonstances dans lesquelles ces colorations se produisent. Ils ont trouvé que : l'oxyde violet est de l'oxyde de fer pur et que la coloration violette peut aussi s'obtenir en chauffant l'oxyde de fer avec SO^4Na^2 , $CaCl^2$, KCl , le borax et d'autres sels. La vitesse du refroidissement est sans influence, du moins pour les petites quantités sur lesquelles il a été opéré. Il faut ajouter à l'oxyde de fer au moins 6 0/0 de $NaCl$ pour obtenir la coloration violette. La température minima à laquelle il faut chauffer est la température de fusion du sel ; pour une température plus élevée on doit diminuer la pro-

portion de sel ajouté. Pour les températures peu élevées l'influence de l'eau est semblable à l'influence des sels aux températures élevées.

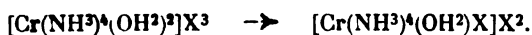
Les différentes colorations que prend l'oxyde de fer tiennent à la grosseur des grains, car les variétés brunes et violettes reprennent la teinte jaune rougeâtre du produit initial quand on les réduit en poudre plus fine par broyage et lavage. P. CARRÉ.

Les ferrocyanures doubles de calcium, de potassium et d'ammonium; J. C. BROWN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1826-1831; 11.1907). — L'auteur donne les conditions de préparation et les propriétés du ferrocyanure double de Ca et de K et de celui de Ca et de NH_4^+ , ainsi que leurs analyses et leurs solubilités. Le ferrocyanure de K et de Ca, $\text{K}_2\text{CaFeC}_6\text{N}_6$ s'obtient en mélangeant des solutions concentrées froides de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}^+$ et de CaCl_2 en proportions moléculaires; le ferrocyanure de NH_4^+ et de Ca était obtenu en traitant le sel précédent par une quantité équivalente de NH_4Cl .

L'auteur a recherché l'équilibre qui s'établit entre $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}^+$, CaCl_2 et NH_4Cl et qui aboutit à la formation de ferrocyanures de Ca, de K et de NH_4^+ . A. HÉBERT.

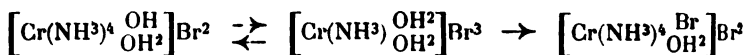
Sur les sels diaquotétramine-chromiques; P. PFEIFFER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3128-3134; 1907). — Le chlorure chloro-aquotétramine-chromique, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}^+)\text{Cl}]\text{Cl}^-$, sel facile à préparer suivant une méthode précédemment décrite par l'auteur (*Bull. Soc. Chim.* (3), t. 36, p. 585), se transforme en dithionate hydroxo-aquotétramine $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}^+)(\text{OH})]\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, lorsqu'on le traite par la pyridine et le dithionate de Na. Ce dithionate basique, mis à son tour en contact avec HCl concentré, donne le chlorure diaquotétramine $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}^+)\text{Cl}]\text{Cl}^-$, type de la série étudiée dans ce mémoire.

Les sels diaquotétramine sont cristallins, rouge orangé, extrêmement solubles dans l'eau. Le chlorure est immédiatement et complètement précipitable par AgNO_3 , sans que la dissolution éprouve aucun changement de couleur. De même que les sels aquopentamine, les sels diaquotétramine ont une grande tendance à éliminer spontanément de l'eau en devenant violacés et en passant aux sels acido-aquo. :



De même encore, ils forment aisément un nitrate acide :

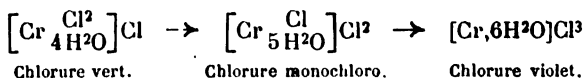
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. L'action de la pyridine sur le bromure diaquo. apporte de nouveaux éclaircissements au mécanisme de la formation des sels. Ce réactif enlève HBr au bromure et le transforme en bromure hydroxo-aquo. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{OH}_2)]\text{Br}^2$. Or, le bromure hydroxo-aquo., additionné de HBr , commence par le fixer et il ne donne qu'ensuite et sous l'influence du temps, le produit de substitution :



L'auteur a déjà montré qu'il existe dans la série dipyridinechromique des sels formés par addition. Ce nouvel exemple montre que la salification additive des hydroxydes métalliques est loin d'être un mécanisme exceptionnel.

H. COPAUX.

Sur le sulfate monochlorochromique ; WEINLAND et SCHUMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3091-3095 ; 1907). — Weinland et Krebs ont décrits un chlorosulfate de chrome, $\text{CrClSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$, qu'ils obtenaient en traitant CrCl^3 par SO_4H^2 et qui se montrait d'ailleurs sous les deux variétés, verte et violette (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. 2, p. 18). Or, les auteurs ont constaté depuis qu'une solution ancienne de CrCl^3 vert précipite immédiatement par SO_4H^2 , alors qu'une solution fraîche précipite très lentement, en l'espace de quelques jours. En outre, les cristaux déposés sont tabulaires dans le premier cas, et aciculaires dans le second, quoique vraisemblablement de nature identique. D'après les réactions de ce sel, ils le considèrent comme le sulfate d'une monochlorobase, tenant 1 atome de chlore dissimulé : $[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ 5\text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix}] \text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. A ce sulfate, correspondrait un chlorure monochlorochromique, soupçonné par divers auteurs, et qui serait un produit de transformation intermédiaire entre ce chlorure vert de chrome et le chlorure violet (Recours).



Si les solutions vieilles de chlorure vert précipitent immédiatement, c'est qu'elles renferment ce chlorure intermédiaire, dont la formation peut être d'ailleurs réalisée immédiatement par simple ébullition de la solution fraîche, qui devient aussitôt précipitable, après refroidissement.

H. COPAUX.

Sur les produits de déshydratation du chlorure dichloro-chromique ; N. BJERRUM (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2915-2917 ; 1907).

— Le chlorure chromique vert $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, perd 2 mol. H_2O et pas davantage, sans changer de couleur. Mais si on l'expose sur P_2O_5 , sous une pression de 1 mm. de mercure, il perd encore à peu près 2 mol. H_2O et se convertit en chlorure rouge $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CrCl}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Ce corps rouge est extrêmement décomposable. Il donne avec l'eau une solution jaune verdâtre, qui devient peu à peu d'un bleu violacé comme celle du chlorure vert, en même temps que la conductibilité électrique s'accroît. Donc, la solution du chlorure rouge renfermerait au début plus de chlore dissimulé que celle du chlorure vert.

Lorsqu'on dessèche CrCl_3 dans un courant de gaz HCl , en élevant très lentement la température de 50° à 155° , le sel perd 5,5 mol. H_2O et laisse une poudre rouge, complètement soluble à 0° en donnant une liqueur rouge qui dépose peu à peu un précipité de même couleur. Le lendemain, tout est redissoûs.

H. COPAUX.

Sur le bromure dichlorochromique et le chlorure dibromochromique ; N. BJERRUM (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2917-2922 ; 1907).

— Le chlorure dibromochromique $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^4\text{Br}^2 \\ \text{CrBr}^3 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$, s'obtient en traitant le CrBr_3 vert par le gaz HCl à saturation. Réciproquement, CrCl_3 traité par le gaz HBr à saturation, donne le bromure dichloro. : $[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^4\text{Cl}^2]\text{Br}$. Les deux sels sont verts ; le brome dissimulé dans le premier passe beaucoup plus facilement à l'état précipitable que le chlore dissimulé dans le second.

L'auteur a préparé de nouveau le bromure dibromochromique de Recoura et en a obtenu le tétrahydrate.

H. COPAUX.

Point de fusion du tungstène pur ; WARTENBERG (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3287-3291). — Expériences faites dans le vide dans un appareil rappelant les tubes de Crookes, avec du tungstène en poudre. Le point de fusion de ce métal est compris entre 2800° et 2850° , nombre inférieur d'environ 500° à ceux généralement admis.

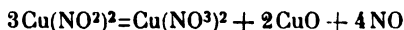
O. BOUDOUARD.

Sur le sulfure de niobium (I) ; H. BILTZ et L. GONDER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4963-4972 ; 28.12.1907). — Le mémoire débute par un exposé historique et bibliographique très complet. Les auteurs ont

préparé d'abord de l'anhydride niobique pur, puis l'ont calciné au rouge vif pendant deux à trois heures, dans un courant de H^2S chargé fortement de vapeurs de CS^2 . On trouve que Nb^2O^5 s'est alors converti en une substance noire que l'analyse montre formée de 61,9-63 0/0 de niobium et 35,7 à 37,5 0/0 de soufre ; il n'y a pour ainsi dire pas d'oxygène (au plus 0,5 0/0) ; la formule NbS^2 correspondrait à 59,4 0/0 de niobium et 40,6 0/0 de soufre. Comme la substance obtenue perd du soufre par calcination dans une atmosphère non sulfurée (et non oxygénée), il y a lieu de penser qu'elle est formée d'un mélange de NbS^2 ou Nb^2S^3 , soit avec du niobium métallique, soit avec un sulfure inférieur.

L. BOURGEOIS.

Nitrite cuivrique ; P. C. RAY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1405-1408 ; 8.1907). — Une solution diluée de nitrite cuivrique, préparée par double décomposition, absorbe lentement l'oxygène de l'air et est convertie en nitrate, suivant la loi des masses. Quand on évapore sur l'acide sulfurique une solution concentrée de nitrite cuivrique, même sous pression réduite, le sel se décompose partiellement suivant l'équation :



D'après l'auteur, la formule assignée par Hampe au nitrite basique de cuivre serait inexacte (*Ann. Chem.*, 1863, t. 125, p. 345).

A. HÉBERT.

Hypo-azotite mercurieux ; P. C. RAY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1404-1405 ; 8.1907). — L'auteur a réussi à préparer ce sel à un état plus pur que celui obtenu jusqu'ici (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 18, p. 950). Une solution d'hypo-azotite mercurieux dans l'acide nitrique, contrairement à ce qui se passe pour le sel d'argent, subit une dissociation lente en mercure et hypo-azotite mercurique.

A. HÉBERT.

La synthèse quantitative du nitrate d'argent et les poids atomiques de l'azote et de l'argent ; T. W. RICHARDS et G. S. FORBES (*Chem. News*, t. 93, p. 180-183 et 190-194 ; 10.1907). — Voyez *Bull. Soc. chim.* (4), t. 4, p. 465.

A. HÉBERT.

Sur les combinaisons ammoniacoruthéniques. Troisième contribution à la théorie de l'hydrolyse ; A. WERNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2614 à 2628 ; 1907). — L'auteur récapitule les diverses classes de combinaisons ammoniacoruthéniques actuellement con-

nues et préparées par lui ou par Joly. Ce sont les sels hydroxynitrosotétramine $\left[\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}^3$, chloronitroso $\left[\begin{smallmatrix} \text{ON} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}^3$, bromonitroso $\left[\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}^3$, nitratonitroso $\left[\begin{smallmatrix} \text{O}^3\text{N} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}^3$, sulfatonitroso $\left[\begin{smallmatrix} \text{O}^4\text{S} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}$ et nitroso-aquo $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}^2\text{O} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}^3$.

Il décrit le mode de préparation et les propriétés de quelques-uns de ces groupes.

H. COPAUX.

Analyse de l'eau de la mer Rouge ; J. B. COPPOCK (*Chem. News*, t. 96, p. 212; 11.1907). — Cette eau contenait :

Extrait sec à 100°....	4,84 0/0
Extrait sec dans le vide.....	4,34
Chlore.....	2,09
Sodium.....	1,18
Magnésium.....	0,135
Calcium.....	0,052
Acide sulfurique.....	0,206
Acide carbonique.....	0,007
Ammoniaque.....	0,00014
Albuminoïdes.....	0,00222

A. HÉBERT.

CHIMIE ORGANIQUE

Décomposition des carbures d'hydrogène gazeux par chauffage avec de l'aluminium divisé ; M. KUSNETZOW (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2871-2873). — L'appareil comprend essentiellement un tube contenant l'aluminium relié à deux burettes graduées ; on fait passer le carbure étudié plusieurs fois sur le métal chauffé. Les expériences ont porté sur le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène.

Les carbures sont décomposés. L'hydrogène est recueilli à l'état libre ; le carbone reste en partie mécaniquement retenu par le métal et en partie à l'état combiné sous forme de carbure.

O. BOUDOUARD.

La condensation de l'acétaldéhyde et sa relation avec la synthèse biochimique des acides gras ; H. S. RAPER (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1831-1838 ; 11.1907). — On a émis l'hypothèse que la formation des acides gras, dans l'organisme animal, à partir des hydrates de carbone, dépendait de la dégradation de l'hydrate de carbone pour donner, entre autres produits, de l'acétaldéhyde ; la condensation de cette acétaldéhyde pouvant ensuite conduire à la formation d'acides gras plus élevés. L'auteur a voulu déterminer si l'acétaldéhyde, par condensation, donne les composés à chaînes linéaires nécessaires à la production des acides gras plus élevés, les observations précédentes sur la condensation des aldéhydes conduisant à la formation de composés à chaînes latérales. — Cette objection à l'hypothèse ci-dessus a été partiellement écartée ; on a constaté que l'aldol, le premier produit de la condensation de l'acétaldéhyde, donnait, par condensation ultérieure, une aldéhyde contenant huit atomes de carbone unis dans une chaîne linéaire. L'oxydation du produit de condensation amène à la formation de l'acide $C^8H^{14}O^2$ dont la réduction donne l'acide caprylique.

A. HÉBERT.

Dérivés du groupe multiple cétène ; J. N. COLLIE (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1806-1814 ; 11.1907). — Le groupe CH^2CO , que l'auteur propose d'appeler le groupe cétène, peut donner naissance au moyen des réactions les plus simples à un très grand nombre de composés intéressants, appartenant aux classes qui sont le plus représentées parmi les composés végétaux.

Des exemples variés en ont été donnés par l'auteur ; il a montré comment en unissant plusieurs de ces groupes, comme dans l'acide acétylacétique $H(CH^2CO)^2OH$ ou dans l'acide déhydracétique $H(CH^2CO)^4OH$, on obtient des polycétènes qui, par des réactions simples telles que hydratation, déshydratation, oxydation, réduction, perte d'acide carbonique, action de l'ammoniaque, donnent des dérivés plus compliqués.

A. HÉBERT.

Action de la lessive de soude froide sur la cellulose ; W. VIEWEG (*D. Ch. G.*, t. 40, p. 3876-3883 ; 9.1907). — Wichelhaus et Vieweg ont montré (*D. ch. G.*, t. 40, p. 441 ; 1907) que les celluloses naturelle et mercerisée diffèrent l'une de l'autre par leurs propriétés chimiques. L'auteur constate de nouveau l'effet de la variation de concentration de la soude agissant sur la cellulose et il a effectué à ce sujet des expériences méthodiques dont la conclusion conduit à l'existence d'une action chimique. Les com-

posés de soude et de cellulose sont complètement décomposés par l'eau et il reste un produit qui renferme plus de soude que la cellulose originale. On a noté l'existence de celluloses différant par la quantité de soude fixée; le « degré de mercerisation » varie de 1 à 3 0/0 et peut être estimé par la méthode de Schotten-Baumann.

A. HÉBERT.

Sur les réactions colorées de la lignocellulose ; C. F. CROSS, E. J. BEVAN et J. F. BRIGGS (*D. Ch. G.*, t. 40, p. 3119-3126; 6. 1907). — Dans le but de fixer la localisation de certains groupes actifs dans la lignocellulose, les auteurs ont étudié les réactions de la phloroglucine en présence d'acide chlorhydrique et de la diméthylparaphénylènediamine sur ces groupes actifs. La phloroglucine réagit quantitativement avec le complexe lignone sur la partie de la molécule qui donne du furfurol par traitement à l'acide chlorhydrique; d'un autre côté, les bases réagissent seulement avec la dernière partie de la molécule de lignocellulose.

L'absorption maximum de la phloroglucine par les lignocelluloses a été déterminée par une méthode volumétrique basée sur la réaction du furfurol avec la phloroglucine; le papier de pâte de bois constitue un indicateur très sensible et donne une coloration avec la phloroglucine en solution au 1/30.000. On a trouvé comme absorption maximum de la phloroglucine pour 100 p. de diverses fibres: bois de pin: 6,71; 6,63; jute: 4,23; 4,20; 4,34; cellulose de bois sulfitée: 0,75; cellulose de sparte: 0,50; coton: 0,20; hydrocellulose du coton: 0,42; hydrolignocellulose de jute: 4,45. Ces résultats conduisent à une méthode pour déterminer les fibres de bois de pin, méthode exempte des erreurs du procédé colorimétrique.

La constitution du complexe lignone du jute n'est pas altérée par la chloruration ou l'acétylation, car l'absorption maxima reste presque sans changement. L'augmentation obtenue sur le maximum d'absorption normal par le coton et le jute, après traitement à l'acide chlorhydrique, ne présente pas de relation avec la quantité de furfurol produite.

L'intensité de la coloration obtenue avec la sciure de bois de pin et le chlorhydrate de diméthylparaphénylènediamine, en présence d'une solution d'acétate de sodium, augmente avec la quantité de base présente, de même qu'avec le pourcentage de base absorbée et non retrouvée par lavages à l'eau.

L'action de la phénylhydrazine sur les lignocelluloses est de même nature; les phénylhydrazones formées donnent des réac-

tions colorées seulement par traitement prolongé avec glucine et l'acide chlorhydrique, d'où il s'ensuit que la drazine doit réagir avec les groupes susceptibles d'être par le phénol. Par leur stabilité, les phénylhydrazones entre les dérivés de la lignocellulose avec les amines et rapidement hydrolysables par les acides et les alcalis, posés avec la phloroglucine qui ne sont pas transformés par l'acide chlorhydrique, mais non avec l'aniline ou les diamines. A.

Les lignocelluloses réagissent avec l'hydroxylamine sans un changement de couleur consistant en général en un blanchissement partiel ; les produits obtenus donnent des colorations par traitement prolongé avec la phloroglucine et l'acide chlorhydrique, mais non avec l'aniline ou les diamines. A.

La présence de quercite dans les feuilles de *humilis* ; H. MULLER (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1736-1738). — La plante étudiée constitue le seul spécimen européen de la famille des palmiers. Les feuilles à l'état sec donnent une réaction de quercite qu'on obtient en précipitant simplement par l'acide neutre et par le sous-acétate de Pb l'extrait aqueux de la plante en concentrant ensuite à cristallisation. Cette quercite donne une modification dextrogyre et est identique à celle préparée à partir des glands. A.

Cocosite constituant des feuilles de *Cocos nucifera* ; H. MULLER (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1767-1768). — L'auteur a isolé la cocosite, isomère de l'inosite, de la *cocos plumosa* et de *cocos nucifera*, ainsi que du « la » de coco. Ce corps ressemble beaucoup à l'inosite, mais il diffère de son point de fusion et sa solubilité dans l'eau. On en a préparé un hexa-acétate, un nitrate, un benzoate de cocosite, et des acides sulfoniques. — La cocosite ressemble à la quercite par Vincent et Delachanal dans les glands (*Comptes Rendus*, t. 50, p. 1855) et à la scyllite de Staedeler et Frerichs (*Chem.* (1), t. 73, p. 48), récemment retrouvée par Muller (*Chem.*, t. 40, p. 1821 ; 1907) et isolée des reins de certains poissons plagiostomes. Il est vraisemblable que ces trois sont identiques. A.

Inosite ; H. MULLER (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1781-1782, 1907). — L'auteur a préparé d'abord une grande quercite.

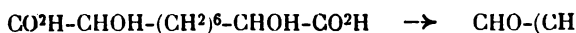
site en partant de la cochenille ; il a expérimenté l'action de l'inosite hexacétylée en présence de HBr dissous dans l'acide acétique crist. en tube scellé suivant la méthode de Perkin et Simonsen (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 36, p. 253). Il a obtenu et étudié successivement le *penta-acétate de monobromo-inosite*, deux formes isomériques de *tétracétate de dibromo-inosite* et la *dibrom-hydrine de l'inosite*. — Le pentacétate monobromé, traité par la poudre de Zn, perd son brome avec une molécule seulement d'acide acétique ; les tétracétates de dibromo-inosites, traités de la même manière, donnent du phénol et de l'acide acétique. — La réaction de H^2O^2 sur l'inosite en présence de $FeSO^4$ donne, outre la production d'acide oxalique et celle d'une coloration bleu-violet foncé, une substance qui n'a pu encore être obtenue sous une forme définie, mais avec laquelle on a préparé du rhodizonate de Ba.

A. HÉBERT.

Acide succinique et ses sels de potassium ; H. MARSHALL et A. T. CAMERON (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1519-1537 ; 9.1907). — Dans un précédent mémoire (*Proc. Roy. Soc. Edim.*, 1905, t. 25, p. 449), Cameron a décrit la préparation des cristaux de succinate acide de potassium, présentant des faces courbes. Les auteurs ont continué cette recherche, s'attachant surtout à cette production de cristaux courbes et donnant une description des sels de potassium purs. Les conditions d'équilibre pour les solutions aqueuses contenant des succinates neutres ou acides de potassium ont été étudiées à différentes températures. A la température ordinaire, les solutions ayant la composition du sel $KH^3(C^4H^4O^4)^2$ déposent d'abord de l'acide succinique ; les solutions ayant la composition du sel $KHC^4H^4O^4$ déposent d'abord le premier sel. Au-dessus de 30-35°, cependant, le sel acide est en équilibre avec une solution ayant une composition similaire ; et il semble qu'à une température bien plus élevée, le même fait se produit pour le sel n° 1. — Il paraît probable, d'après les résultats obtenus, que ce dernier n'est pas seulement un composé moléculaire ; mais que l'ion complexe $H^3(C^4H^4O^4)^2$ existe en proportion considérable dans la solution, spécialement à de hautes températures. — Les sels acides $KHC^4H^4O^4$; $KHC^4H^4O^4, 2H^2O$ et $KH^3(C^4H^4O^4)^2$ ont été examinés au point de vue cristallographique. Ces sels étaient, avec le sel normal $K^2C^4H^4O^4, 2H^2O$, les seuls sels de potassium de l'acide succinique obtenus dans les limites de température entre lesquelles ont été exécutées les recherches des auteurs.

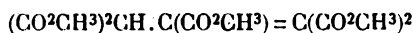
A. HÉBERT.

Action de la chaleur sur les α -oxy-acides (3° pa α . α' -dioxysébacique et ses dérivés acétylés ; H. R. (Chem. Soc., t. 91, p. 1365-1370 ; 8.1907). — L'auteur a fait ses recherches sur l'action de la chaleur sur les acides sébaciques (Bulletin (3), t. 34, p. 298 ; t. 36, p. 945) aux dérivés des acides bibasiques. Quand on chauffe à 250° l' α . α' dioxysébacique ou son dérivé diacétylé, il se décompose avec dégagement d'oxyde de carbone et formation de la diacétylène l'acide subérique :



A.

Dicarboxy-aconitate de méthyle ; S. RUHEMANN (Ann. Chem., t. 91, p. 1359-1365 ; 8.1907). — L'auteur a constaté que les dérivés de l'acide dicarboxy-aconitique ne prennent pas naissance de la même façon que le dicarboxyglutaconate d'éthyle, notamment l'action des éthers trichloracétiques sur le sodiomalonate, mais le dicarboxy-aconitate de méthyle

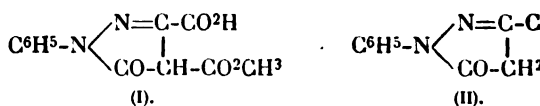


a été obtenu d'après le procédé indiqué par Anschütz et Schöberle (Ann. Chem., t. 347, p. 3 ; 1906).

La phénylhydrazine réagit avec l'éther à la température ordinaire en donnant le *produit d'addition*



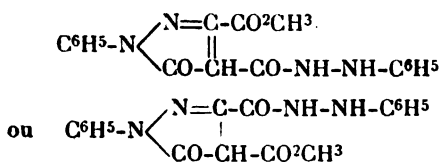
prismes incolores fondant à 135° ; ce corps est très stable, il ne se décompose par digestion avec la potasse diluée ou par action avec le carbonate de sodium en formant de l'acide malonique, mais du *phénylpyrazolonedicarbonate monométhylque*, prismes incolores fusibles à $201-202^{\circ}$ en se décomposant. L'auteur attribue à cet éther la formule (I) :



Par ébullition avec la potasse aqueuse concentrée, ce composé donne le nit du phényl-1-pyrazolone-5-carbonate-3 de potassium

A 100° , la phénylhydrazine et le dicarboxy-aconitate de méthyle fournissent, outre du malonate de méthyle, le composé (II). Celui-ci, traité par l'acide chlorhydrique dilué, se décompose

chlorhydrate de phénylhydrazine et en *phénylhydrazide du phénylpyrazolonedicarbonate monométhylque*



aiguilles incolores, décomposables par la chaleur. — Le composé $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{O}^4\text{N}^2$ serait le sel de phénylhydrazine de cette substance.

Le dicarboxy-aconitate de méthyle, chauffé à 100° avec de l'aniline, est décomposé avec formation de *carboxyméthylanilino-méthylènemalonanile* $\text{CO}^2\text{CH}^3.\text{C}(\text{NH}.\text{C}^6\text{H}^5)=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{N}.\text{C}^6\text{H}^5$, prismes jaune serin fondant à 194°.

A. HÉBERT.

Sur la teneur du miel en matières minérales ; F. SCHWARZ (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 436-439; 3.1908). — D'après Utz (*Bull.* (4), t. 4, p. 340; 1908), il n'est pas rare de rencontrer un miel dont la teneur en matière minérale est inférieure à 0,1 0/0; et d'après cet auteur la détermination des cendres d'un miel ne permet pas d'affirmer s'il est naturel ou non.

Schwarz ne partage pas cette manière de voir. Sur 374 échantillons de miel analysés, 18 seulement ont accusé une teneur en matières minérales inférieure à 0,1 0/0; de plus, quelques-uns de ces derniers ont été reconnus falsifiés et la pureté des autres paraît douteuse. Si la proportion de matières minérales que renferme un miel ne permet pas de distinguer avec certitude un miel naturel d'un miel falsifié, elle apporte du moins une indication précieuse.

P. CARRÉ.

Sur la teneur du miel en matières minérales ; UTZ (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 780-781; 4.1908). — Réponse aux critiques de Schwarz (voyez plus haut). L'auteur maintient ses conclusions (*Bull.* (4), t. 4, p. 340; 1908).

P. CARRÉ.

Huile grasse des graines de nerprun cathartique (*Rhamnus catharticus*); N. KRASSOUSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 144-161; 1906, fasc. 1). — Les graines de nerprun contiennent une huile grasse qu'on ne peut facilement extraire par compression, mais que l'éther onlève en même temps que quelques autres substances. Le résidu de l'évaporation de l'éther est traité par l'éther

de pétrole, qui dissout l'huile et un peu de matières colorantes (émordine, etc.) ; on purifie l'huile en agitant avec une sol. faible de CO_3Na^2 , puis en lavant à l'eau. On en obtient environ 8,85 0/0 du poids des baies desséchées à 66°. Liquide brun verdâtre, presque sans odeur, ayant le goût du beurre, peu sol. dans l'alcool (2 0/0), sol. dans l'éther, le chloroforme, le benzène. En couche mince, il se solidifie lentement et forme une pellicule laquée ; $d_0^{15} = 0,9195$.

Cette huile a les constantes chimiques suivantes :

Ind. de saponification.....	186,0
Ind. de Reichert-Meissl.....	0,89
Ind. de Hehner.....	95,77
Ind. d'iode.....	115,1
Ind. d'acide.....	5,64

Les acides non volatils extraits de l'huile ont les constantes :

Ind. d'iode..	160,63
Poids moléculaire moyen.....	288,9
Ind. d'acétyle.....	25,8

Le poids moléc. moyen des acides solides est 280,08.

L'ind. d'iode des acides liquides est 172,4.

L'huile contient un peu d'émordine (trioxyméthylanthraquinone), de la phytostérine (0,48 0/0), un carbure saturé qui paraît être $\text{C}^{35}\text{H}^{72}$ ou $\text{C}^{40}\text{H}^{80}$ (0,11 0/0). La proportion des acides volatils (dans la vapeur, à 170°) est 0,24 0/0 ; celle des acides liquides fixes est 7,11 0/0, et celle des acides solides est 87,69.

De l'ensemble des déterminations, il résulte que l'huile des graines de nerprun a la composition suivante :

Matières non saponifiables (phytostérine et carbure)...	0,59 0/0
Acides volatils (butyrique et autres).....	0,24
Acide stéarique.....	6,00
Acide palmitique.....	1,12
Acide linoléique et isolinolénique.....	22,40
Acide linoléique.....	35,20
Acide oléique.....	30,10
C^3H^2 (résidu de $\text{C}^3\text{H}^{80}\text{O}^3$).....	4,32
	99,97

A. CORVISY.

Influence de l'iodure mercurique sur la formation des iodures de sulfinium ; T. P. HILDITCH et S. SMILES (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1394-1399 ; 8.1907). — Certaines bases de sulfinium sont

difficiles à obtenir par la méthode habituelle (addition de dérivé halogéné alcoolique au sulfure), par suite de l'action secondaire de ce dernier sur le sel de sulfinium qui s'est déjà formé, et les auteurs ont montré que le disulfure d'éthyle et l'iodure d'éthyle, à la température ordinaire, fournissent de l'iodure de triéthylsulfinium. On trouve plusieurs exemples analogues quand l'addition initiale d'iodure alcoolique a lieu lentement. La formation des bases de sulfinium, cependant, est fortement accélérée si la réaction se fait en présence d'iodure mercurique, et, par ce moyen, le sel de sulfinium peut être isolé avant que l'action secondaire du dérivé halogéné puisse se produire. Ainsi le disulfure d'éthyle et l'iodure d'éthyle, en présence d'iodure mercurique, donnent le diéthylthio-éthylsulfinium $(C^2H^5)^3S^+I, 2HgI^2$; le sulfure de benzyle et l'iodure de méthyle ou d'éthyle, en présence d'iodure mercurique, fournissent les composés :



A. HÉBERT.

Hydrates de plusieurs bases quaternaires ; D. C. CRICHTON (*Chem. Soc.*, t. 94, p. 1793-1797 ; 11.1907). — L'auteur a préparé des solutions d'hydrates de tétréthylammonium, de tétrapropylammonium et de triméthylsulfine au moyen de l'action de la potasse sur les chlorures correspondants (voir Walker et Johnston (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 36, p. 258). Il a décrit un *tétrahydrate* et un *hexahydrate d'hydrate de tétréthylammonium* ; quand le tétrahydrate perd de l'eau à la température ordinaire, la base se décompose avec formation de triéthylamine, éthylène et eau. — *L'heptahydrate d'hydrate de tétrapropylammonium* se sépare par refroidissement de la solution aqueuse dans un mélange réfrigérant ; il fond quand il est ramené à la température ordinaire. — Les essais effectués pour préparer un hydrate cristallin d'hydrate de triméthylsulfine ont été infructueux.

A. HÉBERT.

Influence d'une addition de chlorure sur la réaction entre le carbonate de baryum, le carbone et l'azote ; O. KÜHLING et O. BERKHOLD (*D. ch. G.*, t. 41, p. 28-32 ; 18.1.1908). — Voir *Bull.*, 4^e série, t. 2, p. 1351. On a calciné au sein d'un courant d'azote, à des T de 900-1200°, pendant 1 heure, des mélanges de $CO^2Ba + 3C$ purs ou additionnés de 10-20-30 0/0 $BaCl^2$; on a dosé les quantités de cyanure et de cyanamidure de baryum engendrées chaque fois. On trouve que l'addition de plus de 2 0/0 de $BaCl^2$

abaisse la T à laquelle le mélange absorbe l'azote. Mais aux T où le mélange pur fixe l'azote, l'addition de $BaCl^2$ n'exerce pas une influence favorable sur la réaction, car le rendement en $BaCy^2$ et en $CyNBa$ s'abaisse à mesure qu'on ajoute plus de chlorure.

L. BOURGEOIS.

Action de l'eau oxygénée sur le cyanure de potassium;
O. MASSON (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1449-1474; 9.1907). — Les recherches de l'auteur et les conclusions auxquelles il est arrivé peuvent se résumer comme suit : 1° l'eau oxygénée et le cyanure de potassium réagissent d'une façon exothermique en solution aqueuse à la température ordinaire; 2° l'eau oxygénée est réduite sans dégagement d'oxygène tant qu'il existe du cyanure en présence; mais l'excès d'eau oxygénée est ensuite décomposé rapidement en eau et oxygène; 3° les produits de l'oxydation du cyanure, qui ne renferment ni oxamide, ni oxalate, sont constitués par du cyanate de potassium et des carbonates de potassium et d'ammonium. Les quantités relatives de ces corps dépendent de la proportion d'eau oxygénée employée; le cyanate est le produit primaire et tend à être converti par hydrolyse en carbonate sous l'action catalytique de l'eau oxygénée; 4° une partie du cyanure est transformée par hydrolyse, sans oxydation, en formiate de potassium et ammoniacque; l'eau oxygénée agit encore là comme agent catalytique; 5° les produits d'oxydation totale (cyanate et carbonate) atteignent la proportion des $4/5^e$ du cyanure primitif, le produit d'hydrolyse (formiate) comptant pour $1/5^e$; 6° la courbe représentant l'eau oxygénée, aussi longtemps qu'il existe un excès de cyanure non transformé, est du second ordre et peut être représentée par l'équation

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)(B-x)$$

dans laquelle A est la concentration initiale de l'eau oxygénée, B , celle du cyanure, et x la quantité d'eau oxygénée réduite ou de cyanure oxydé au temps t . $B-x$ est la somme du cyanure résiduel ($B-y$) et de son produit d'hydrolyse (w); 7° le produit d'hydrolyse (w) atteint son maximum et sa valeur finale ($W = 0,2B$ environ) avant que l'action oxydante soit terminée, et, par suite, l'obliquité des courbes de l'eau oxygénée et du cyanure sont égales. Le rapport d'hydrolyse est exprimé par la loi empirique

$$\frac{dw}{dt} = k_1(A-x)(W-w).$$

8° si les solutions sont faites de manière à contenir au début les

produits finaux de l'action elle-même, en même temps que de l'eau oxygénée et du cyanure, ces produits n'exercent pas l'influence indiquée par les équations ci-dessus. Il semble donc qu'il existe une condition intermédiaire non connue pendant que l'action se poursuit; 9° l'addition d'alcali libre, tel que la potasse, au début de la réaction, retarde considérablement l'action totale, diminue l'hydrolyse relativement à l'oxydation et provoque un dégagement d'oxygène dans la première période. L'addition d'ammoniaque n'exerce que peu d'influence; 10° l'addition d'acide libre, tel que l'acide sulfurique, au début de la réaction, retarde aussi considérablement l'action totale, et semble augmenter l'hydrolyse. Si l'addition d'acide est suffisante pour transformer tout le cyanure de potassium en acide cyanhydrique, il se forme de l'oxamide qui cristallise et la courbe représentative de l'eau oxygénée devient rectiligne.

A. HÉBERT.

Bromuration de l'uréthane; O. DIELS et F. OCHS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4571-4575; 23.11.1907). — L'uréthane est à peine attaqué par le brome seul; en solution alcaline les deux atomes d'hydrogène amidique sont remplacés par le brome, mais le dibromuréthane formé se combine avec le brome métallique qui a pris naissance pour donner $4(\text{Br}^2\text{N.CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)\text{MeBr}$. Les auteurs ont retiré de ce produit le dibromuréthane, en l'introduisant peu à peu dans H^2SO^4 dilué et bien refroidi, puis en étendant avec de l'eau et agitant jusqu'à ce que le produit de la réaction se transforme en une huile brune que l'on sèche dans le vide sur l'acide phosphorique.

Ils ont étudié, en outre, l'action du brome sur l'uréthane en présence de divers agents de transport. Lorsqu'on maintient à une douce ébullition, pendant 4 heures, l'uréthane avec du brome fraîchement distillé, après avoir ajouté une petite quantité de fer, il se transforme en une nouvelle substance le *tribrométhylidène-diuréthane* $\text{Br}^2\text{C.CH}(\text{NH.CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$. Ce produit crist. dans l'alc. méthyl. en prismes brillants, F. 166-167°, presque ins. dans l'eau et l'éther de pétrole, assez fac. sol. à chaud dans les dissolvants ordinaires et l'eau.

Sa constitution a été établie, par le fait qu'il est scindé par HCl en chlorure et bromure d'éthyle, CO^2 , NH^3 et ac. glyoxylique et par HNO^3 conc. en nitrate d'éthyle, CO^2 , NH^3 et bromal.

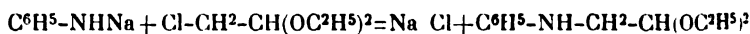
En outre, sa synthèse a été effectuée en chauffant 1/4 d'heure à 95° environ de l'uréthane additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique conc. avec du bromal.

F. REVERDIN.

Monohydrate de paratoluidine ; James WALKER et Heather Henderson BEVERIDGE (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1797-1802). — La paratoluidine cristallise de l'eau ou de l'alcool aqueux en un hydrate fondant vers 41°5, le point de fusion de la base anhydre étant 43°5. Le monohydrate s'effleurit à l'air, mais, d'un autre côté, la base anhydre absorbe l'humidité de l'air saturé de vapeur d'eau et est convertie en monohydrate. Au contact de l'eau à l'état liquide, la base anhydre se transforme en monohydrate à toutes les températures supérieures au point de fusion de ce dernier. La tension de la vapeur d'eau au-dessus du monohydrate à la température ordinaire est égale à plus de la moitié de celle de l'eau liquide.

A. HÉBERT.

Sur le phénylamino-acétal ; A. WOHL et M. LANGE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4727-4730 ; 7.12.1907). — On obtient le *phénylamino-acétal* en faisant réagir le chloracétal sur la sodium-amide et l'aniline en solution dans l'éther :



Le produit distille à 92-94° sous P=0.24 à 0.30 mm. L'auteur espérait obtenir par saponification de cet acétal l'aldéhyde correspondante qui, par élimination d'eau, devait donner de l'indol ; la fermeture du noyau n'a pu être réalisée et l'on n'a pas pu non plus isoler la phénylamino-acétaldéhyde monomoléculaire ; lorsqu'on a essayé de saponifier avec l'acide chlorhydrique étendu, il y a eu élimination du groupe alcoolique et en même temps polymérisation de l'aldéhyde et élimination d'eau ; il en est de même avec des acides plus concentrés.

Le produit obtenu qui commence à se décomposer vers 248° correspond d'après l'analyse et la détermination du poids moléculaire à la formule (C⁶H⁷N)⁶.

F. REVERDIN.

Sur la phénylation des amines aromatiques primaires ; I. GOLDBERG (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4541-4546 ; 23.11.1907). — En poursuivant ses recherches sur la phénylation avec Cu comme catalyseur, l'auteur a trouvé que l'on obtenait des résultats très satisfaisants en remplaçant ce métal par son iodure. Cette réaction, étudiée avec M^{lle} Sissoeff, a montré que non seulement l'o-nitraniline, mais encore ses isomères, ainsi qu'en général les amines aromatiques primaires se condensent facilement avec le bromobenzène, en présence de traces d'iodure de cuivre. La réaction se fait en général en faisant bouillir en solution dans le nitrobenzène

et avec addition de carbonate de potassium, mais quelquefois on peut se passer du nitrobenzène.

Il est en général préférable d'opérer avec les dérivés acétylés des amines, on n'a qu'à saponifier ensuite le produit de la réaction pour obtenir la base cherchée. On peut employer au lieu d'iodure de cuivre un mélange de cuivre et d'iode ou mieux encore d'iodure de *potassium et de cuivre*. Cette méthode permet donc de phényler les amines primaires et de transformer par exemple les amines aromatiques substituées en dérivés asymétriques substitués de la diphénylamine.

Comme ex. : l'acétyldiphénylamine a été obtenue en chauffant en solution dans le nitrobenzène 10 gr. d'acétanilide, 5 gr. de carbonate de potassium en poudre fine, 20 gr. de bromobenzène et une petite quantité d'iodure de cuivre pendant 15 h. à l'ébullition. L'acétyldiphénylamine a été saponifiée en sol. alc. par HCl.

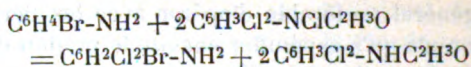
Cette réaction a été appliquée à la préparation de la phényl-*p*-toluidine, de la phényl-*m*-xylidine, ainsi que des phényl-*o*-, *m*. et *p*-nitranilines.

F. REVERDIN.

Le « transport » du brome dans la chloruration des brom-anilines ; W. W. REED et K. J. P. ORTON (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1543-1554 ; 9.1907). — Quand on chlore directement la parabromaniline, il ne se forme pas seulement le produit normal, la dichloro-2.6-*p*-bromaniline. Il se fait un déplacement partiel du brome par le chlore et il en résulte un mélange de chlorodibromo-, de dichlorobromo- et de trichloranilines sym. qu'on ne peut résoudre en ses constituants. Une telle réaction a lieu, même quand on n'emploie que la quantité calculée de chlore. Le solvant n'a que peu d'influence, le même mélange étant obtenu quand on fait usage d'acide chlorhydrique à 20 0/0 ou de solvants anhydres comme le benzène, le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone. — Des résultats semblables ont été obtenus en traitant la dibromo-2.4-aniline par une proportion moléculaire de chlore avec formation de tribromaniline sym. L'orthobromo-, la metabromo- et la dibromo-2.6-aniline ne donnent respectivement qu'un seul produit chloré.

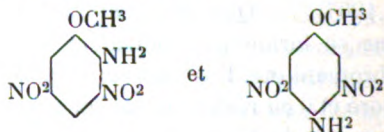
La dibromo-2.4-aniline se comporte comme la parabromaniline. — La dichloro-2.6-*p*-bromaniline peut être obtenue indirectement par deux méthodes, soit par transposition moléculaire de la bromo-4-chloro-2-acétanilide *n*-chlorée qui donne la dichloro-2.6-bromo-4-acétanilide, soit par action de la dichloro-2.4-acétanilide *n*-chlorée.

rée sur la parabromaniline, ce qui donne la dichloronilide et la dichloro-2.6-*p*-bromaniline :



A.

La diazotation des dinitro-anisidines et de leurs
R. MELDOLA et J.-G. HAY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 9.1907). — On a conclu de recherches précédentes (*Chim.* (4), t. 2, p. 37) que la condition essentielle pour la diazotation d'un groupe nitré par diazotation est que le groupe nitré ne doit pas seulement être dans la position ortho ou para par rapport au groupe aminé, mais qu'il ne doit exister aucun autre groupe nitré ou acide dans une position adjacente au groupe aminé. Quand ces conditions ne sont pas réalisées et qu'un groupe méthoxylé est en position ortho ou para par rapport au groupe aminé avec un groupe nitré adjacent, il se forme par diazotation un diazo-oxyde (quinonediazide) avec élimination du groupe méthoxylé. Les auteurs ont étudié deux exemples de ce type de diazotation et, en confirmation des conclusions générales précédentes, ils ont trouvé que les deux dinitro-anisidines



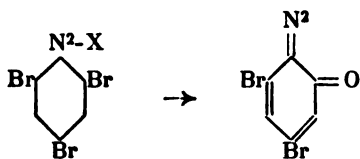
dans lesquelles aucune des conditions ci-dessus n'est réalisée, comportent normalement à la diazotation sans perte de groupe nitré ou méthoxylé.

Les auteurs ont préparé le dinitro-2.3-amino-4-phényl-dérivé N-acétylé cristallise en aiguilles jaunes fusibles. La base libre est instable et n'a pu être isolée. Une étude comparative des produits de la diazotation de ce composé et de la para-anisidine correspondante a démontré l'influence «*ortho*» du groupe méthyle sur le groupe nitré, puisque dans les conditions dans lesquelles la dinitro-anisidine perd un groupe nitré par diazotation, le dinitro-aminophénol conserve ses deux groupes nitrés.

Le trinitro-2.3.5-aminophénol, dont un des auteurs a isolé récemment le dérivé acétylé (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 1907, p. 100), a aussi été isolé et les produits de sa diazotation ont été obtenus d'une façon préliminaire.

A.

Transformation isomérique dans les dérivés du benzène.
Remplacement d'halogène par des hydroxyles dans les chlorobromodiazobenzènes; K. J. P. ORTON et W. W. REED (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1554-1572; 9.1907). — Ce travail est une continuation des recherches d'Orton (*Proc. Roy. Soc.*, 1902, t. 71, p. 153; *Proc.*, 1902, t. 18, p. 252; *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 32, p. 381; t. 34, p. 1123), sur la transformation des diazobenzènes halogénés, dans lesquels un atome d'halogène est remplacé par un hydroxyle avec production d'une quinonediazide; par exemple :



On a étudié de nouveau les mélanges de chlorobromodiazobenzènes symétriques ; on a employé les diazoïques qu'on peut obtenir avec les dichloro-2.6-bromo-4, dichloro-2.4-bromo-6, chloro-4-dibromo-2.6 et chloro-6-dibromo-2.4-anilines, enfin avec la chloro-3-bromo-5-paratoluidine qui n'avait pas été décrite jusqu'ici. — Les expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions que précédemment, par décomposition des acétates ou des bicarbonates de diazonium ; elles ont permis d'établir deux faits. Le remplacement d'un halogène par un hydroxyle n'est pas exclusivement limité aux atomes d'halogène qui sont en position ortho par rapport au groupe diazo ; environ 20 0/0 des molécules du composé diazoté perdent un atome d'halogène en position para, avec formation d'une paraquinonediazide.

Quand toutes les autres conditions sont semblables (telles que les positions relatives dans l'anneau benzénique, la contiguité d'autres groupes substituants, etc.), le déplacement de l'halogène paraît être indépendant de la nature de cet halogène. Ainsi 80 0/0 des molécules du dichloro-2.6-bromo-4-diazobenzène et du chloro-4-dibromo-2.6-diazobenzène perdent respectivement un atome de chlore ou de brome en position ortho ; d'autre part, 50 0/0 des molécules du chloro-3-bromo-5-paradiazotoluène perdent un atome de chlore en position ortho par rapport au groupe diazoté, et 50 0/0 perdent du brome de l'autre position ortho. — Les auteurs considèrent que la position dans laquelle est attaché l'hydroxyle dépend plutôt de la symétrie générale et de la configuration que de la nature de l'atome d'halogène occupant la position donnée.

Au cours de leur travail, les auteurs ont isolé notamment les corps suivants : *Chloro-4-dibromo-2.6-benzène-azo-β-naphtol*, obtenu par action du sulfate acide de diazonium sur le β-naphtol, se présente en aiguilles écarlates fondant à 156-157°. — *Dichloro-2.4-bromo-6-benzène-azo-β-naphtol*, aiguilles écarlates fusibles à 148-149°. — *Dichloro-3.5-oxy-1-benzène-azo-2-β-naphtol*, obtenu par action du sulfate acide de trichloro-diazobenzène sym. sur l'acétate de sodium, puis par action de la dichloro-3.5-quinone-*o*-diazide ainsi obtenue sur le β-naphtol, se présente en aiguilles écarlates fondant à 205°. — *Chloro-2-dibromo-4.6-benzène-azo-β-naphtol*, aiguilles écarlates fusibles à 160-161°. — *Dichloro-2.6-bromo-4-benzène-azo-β-naphtol*, aiguilles écarlates fondant à 170°. — *Chloro-3-bromo-5-paratoluidine*, préparée par bromuration de la chloro-3-toluidine en liqueur acétique, est en aiguilles incolores fusibles à 65°. — *Chloro-3-bromo-5-paratoluène-azo-β-naphtol*, aiguilles écarlates fondant à 129-130°. — *Tribromophénolazo-β-naphtol*, fondant à la suite de cristallisations répétées à 212-213°. — *Tétabromobenzène-azo-β-naphtol*, aiguilles écarlates fusibles à 205-207°.

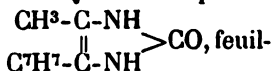
A. HÉBERT.

Azo-imides aromatiques (2^e partie). Ortho et méta-oxyphényl-azo-imides ; M. O. FORSTER et H. Ed. FIERZ (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1350-1359; 8.1907). — L'*ortho-oxyphénylazo-imide* HO.C⁶H⁴.N³, préparée par action de l'hydroxylamine sur l'orthodiazophénol, cristallise en aiguilles incolores renfermant 1/2 H²O ; ce corps devient rapidement brun par exposition à la lumière, fonce encore à 120-130° et détone à 140-145°. Le *dérivé sodé* est incolore et ne subit pas la transformation en variété bleue, comme le fait le *dérivé* potassé bleu de la para-oxyphénylazo-imide. Les *dérivés benzoylé, paranitrobenzoylé et paratoluène-sulfonique* fondent respectivement à 45°, 101° et 72°. — La *méta-oxyphénylazo-imide*, obtenue au moyen du méta-diazophénol et de l'hydroxylamine ou de l'acide azothydrique, cristallise du pétrole en aiguilles incolores fusibles à 36°,5 et brunissant rapidement par exposition à la lumière ; les *dérivés benzoylé et paranitrobenzoylé* fondent respectivement à 50° et à 136°.

A. HÉBERT.

Sur la benzyl-amino-acétone ; A. SONN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4666-4670; 7.12.1907). — L'auteur a préparé l'*α-benzyl-α-amino-acétone* C⁶H⁵CH²CH(NH²)CO.CH³ par réduction de la benzylis-nitroso-acétone au moyen du chlorure d'étain et de l'ac. chlorhy-

drique. Le *chlorhydrate* fond à 126-127°, il est en feuillets blancs; *sel de platine*, crist. oranges F. 185-186°; *sel d'or*, huile rouge brun qui se concrète et fond à 136°; *picrate* en octaèdres jaunes F. 147°. Si l'on fait réagir au B.-M. le sulfocyanate de potassium sur le chlorhydrate ci-dessus en solution aqueuse, il se dépose un précipité jaune, qui, après avoir été crist. dans l'alcool est en feuillets blancs, se décomposant vers 260° en noircissant. Ce composé $C^{11}H^{12}N^2S$ est le *méthyl-benzyl-imidazolyl-μ-mercaptan*. Il donne par oxydation au moyen de l'acide nitrique chaud et à 10 0/0, avec dégagement de vapeurs nitreuses l' α - β -*méthylbenzimidazol* qui cristallise de l'alcool en aiguilles F. 132°, facilement solubles dans les dissolvants ordinaires. *Sel d'or* en aig. jaunes F. 157°; *picrate* en feuillets jaunes F. 147°. Le chlorhydrate de benzylamino-acétone chauffé au B.-M. en solution aqueuse avec le cyanure de potassium donne l' α - β -*méthylbenzylimidazolone*

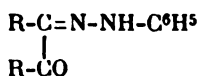


lets blancs, F. vers 270°, brunissant déjà vers 200°. Ce même chlorhydrate, traité en refroidissant par le carbonate de soude, donne une résine jaunâtre, qui a été dissoute à froid dans l'acide sulfurique étendu et oxydée par addition de perchlorure de fer; il se forme dans ces conditions la *diméthyl-2.5-dibenzyl 3-6-pyrazine* en crist. jaunâtres F. 97-98°. Ce même composé prend naissance spontanément au moyen de la résine sans addition de perchlorure. *Sel de Pt* F. 197-198°; *sel d'Au*, prismes rhombiques F. 164-165°, *picrate* F. 125-126°. Cette dibenzylpyrazine est oxydée par l'acide chromique en *diméthyl-2.5-dibenzoyl-3-6-pyrazine* qui crist. dans l'alcool en jolis feuillets jaunes, F. 159-160°. Ce nouveau composé fournit une *dioxime* en aig. blanches F. 233°, $C^4H^2(CH^3)^2(C[=N-OH]C^6H^5)^2$, facilement sol. dans l'alcool, l'acétone, l'éther acétique, diff. sol. dans l'éther, ins. dans le benzène.

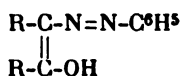
F. REVERDIN.

Relation entre le spectre d'absorption et la constitution chimique (8^e partie). Les phénylhydrazones et les osazones des α -dicétones; E. C. C. BALY, W. B. TUCK, E. G. MARSDEN et (en partie) M. GAZDAR (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1572-1584; 9.1907). — L'examen des spectres d'absorption des composés indiqués a conduit les auteurs aux conclusions suivantes: 1° Les phénylhydrazones et les osazones des α -dicétones existent sous la forme cétonique en solution neutre; la phénylglyoxalosazone et la glucosazone, cependant, semblent être partiellement ou entièrement

sous la forme azo ; 2° en solution alcaline, les phénylhydrazones tendent vers la configuration énolique. Ainsi :



Solution neutre.



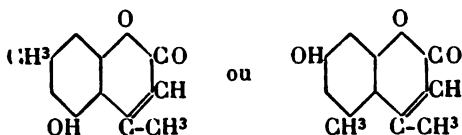
Solution alcaline.

3° Dans les phénylhydrazones des α -oxycétones, l'effet du groupe hydroxylé adjacent est très marqué ; il retarde considérablement la transformation de l'hydrazone en azoïque. L'influence mutuelle du groupe hydroxylé et du chainon $\text{C}=\text{N}$ ne rendent pas douteuse la première forme qui est rapidement oxydable ; 4° Dans les osazones des hydrates de carbone, les deux chaines $\text{C}=\text{N}$ sont conjuguées et forment ainsi un système condensé avec peu ou pas d'affinité pour agir sur le groupe hydroxylé adjacent. C'est pour cette raison que le groupe hydroxylé est normal et non oxydable par la phénylhydrazine.

A. HÉBERT.

La production de dérivés de l'orcine par l'action de la chaleur sur le sel de sodium de l'acétylacétate d'éthyle ; J. M. COLLIE et E. R. CHRYSTALL (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1802-1806 ; 11.1907). — Quand on mélange l'acétylacétate d'éthyle avec une quantité d'éthylate de sodium suffisante pour convertir un tiers seulement du premier corps en sel de sodium et qu'on chauffe le mélange, il distille de l'acétate d'éthyle, de l'alcool et de l'acétylacétate d'éthyle. Le résidu visqueux non distillé, traité par HCl , donne un composé cristallin qu'on peut purifier par recristallisation dans le benzène, qui fond à 169° et présente la composition $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^6$. — Le nouveau composé est soluble dans la soude aqueuse avec une couleur jaune foncé qui pâlit par la chaleur ; les acides précipitent de cette solution un composé orangé de poids moléculaire élevé en même temps qu'il reste de l'alcool dans le résidu. Avec la soude et le chloroforme, le dérivé ci-dessus présente les réactions de l'orcine et avec du brome, il prend naissance un corps de formule $\text{C}^{16}\text{H}^{15}\text{O}^6\text{Br}^3$ fusible à $182^\circ 5$. Le même composé chauffé avec SO^4H^2 à 93 0/0 vers $130-140^\circ$, dégage CO^2 avec production d'alcool et d'acide acétique, et abandonne une substance fusible à 250° , de formule $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^3$, qui est identique à un corps préparé par von Pechmann et Cohen (*Bull. Soc. chim.* (2), t. 45, p. 217-221) avec l'orcine et l'acétylacétate d'éthyle.

Sa constitution peut être exprimée par l'un des deux schémas :



On a préparé l'éther monométhylique fondant à 146° et le dérivé mono-acétylé fondant à 198°.

A. HÉBERT.

Note sur la méthylation de la vanilline au moyen du sulfate de méthyle; H. DECKER et O. KOCH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4794-4795; 7.12.1907). — Les auteurs recommandent pour méthyler la vanilline, une méthode qui peut être employée d'une manière générale pour la méthylation des phénols et qui consiste à introduire peu à peu la lessive de potasse (au lieu de soude généralement employée) dans un mélange de sulfate de méthyle et de vanilline, de telle sorte que ni l'alcali, ni un sel alcalin puisse se trouver en quantité appréciable dans la masse en réaction. La méthylation de la vanilline est en effet rendue difficile, si l'on emploie la soude, par le peu de solubilité du sel de soude et d'autre part l'aldéhyde vésicatoire formée est modifiée par l'alcali (si on l'emploie en excès) et par conséquent rendue impure. Les auteurs donnent dans leur mémoire le détail de la méthode de méthylation de la vanilline basée sur ces indications.

F. REVERDIN.

Sur l'acide β -phénylcinnamique (acide β,β -diphénylacrylique); H. RUPE et E. BUSOLT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4537-4540; 23.11.1907). — L'acide ci-dessus, déjà connu, a été préparé par une nouvelle méthode qui consiste à additionner d'abord l'éther bromacétique à la benzophénone en présence de zinc, ce qui fournit l'éther éthylique de l'acide β -oxy- β -phénylhydrocinnamique ($C^6H_5)_2C(OH)CH^2CO^2C^6H_5$.

Cet éther crist. en aig. blanches, F. 87°; il est fac. sol. dans les dissolvants organiques habituels, il distille sans décomposition. Saponifié par une solution à 25 0/0 de KOH dans l'alc. méthylique il donne l'acide β -oxy- β -phénylhydrocinnamique, aig. nacréées, F. 212°; fac. sol. dans l'alcool, l'acide acétique et l'acétone; diff. sol. dans le chloroforme, l'éther, le benzène et la ligroïne.

Lorsqu'on ajoute à cet acide de l'anhydride acétique fraîchement distillé et de l'acétate de soude fondu et en poudre fine, il y a une violente réaction; lorsqu'elle est terminée on fait bouillir

encore pendant 3 heures et l'on retire du produit de la réaction, l'acide β -phénylcinnamique qui, après purification, est en cristaux blancs, F. 162° (Kohler et Johnstin ont indiqué 155°). Cet acide distille sans décomposition ; il paraît éliminer le groupe carboxyle sous l'influence de Br ou de HBr. Il donne par oxydation, au moyen du permanganate de potassium et en solution alcaline, de la benzophénone.

F. REVERDIN.

La racémisation par les alcalis appliquée au dédoublement de l'acide phénylglycolique en ses isomères optiquement actifs ; Mac KENZIE et H. A. MULLER (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1814-1821 ; 11.1907). — Par saponification fractionnée du phénylglycolate-*r* de *l*-menthyle en solution éthylique, on obtient de l'acide phénylglycolique dextrogyre ou lévogyre en partant du même poids d'éther traité par la même quantité d'alcali. L'action normale est la formation d'un sel de potassium dextrogyre ; la formation d'un sel lévogyre dans les mêmes conditions est anormale.

Les transformations réalisées peuvent être résumées dans le tableau suivant :

Acide <i>r</i> -phénylglycolique.	par une quantité insuffisante d'alcali	{	acides <i>r</i> et <i>d</i> -phényl- glycoliques.
↓			ou acides <i>r</i> et <i>l</i> -phé- nylglycoliques.
<i>r</i> -Phénylglycolate de <i>l</i> - menthyle →	mélange d'éther persistant après saponification initiale	{	acide <i>r</i> -phénylglyco- lique.
↓ (par un excès d'alcali) Acide <i>r</i> -phénylglycolique.			ou acides <i>r</i> et <i>l</i> -phé- nylglycoliques.

Des transformations analogues peuvent être effectuées sur les éthers du *l*-bornéol.

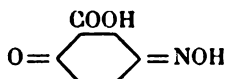
A. HÉBERT.

Contribution à la connaissance des tannins ; H. NIERENSTEIN (communication préliminaire) (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4575-4576 ; 23.11.1907). — Le tannin (de la série du pyrogallol) oxydé en sol. acét. par le persulfate de potassium en présence d'une petite quantité de H²SO⁴ donne de l'acide ellagique, lequel dérive du fluorène ; le tannin du quebracho (de la série de la pyrocatéchine) oxydé dans les mêmes conditions a donné un produit rouge foncé, fournissant par distillation avec du zinc en poudre de l'anthracène. L'auteur donne à ce produit qui ressemble au phlobaphène le nom d'*acide rusiquébrachique* et signale que le phlobaphène du que-

bracho donne par distillation avec la poudre de zinc des feuillettes F. 208°, constitués selon toute apparence par de l'antracène.

F. REVERDIN.

Sur l'acide quinone-oxime-carbonique; J. HOUBEN et W. BRASSIERT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4739-4743; 7.12.1907). — Les auteurs ont préparé un acide *quinone-oxime-carbonique* de la formule suivante :



en partant de l'acide o-méthyl-nitrosamino-benzoïque déjà connu.

En abandonnant quelque temps la solution de cet acide dans de l'alcool renfermant de l'acide chlorhydrique ou mieux en solution acétique et en prenant certaines précautions pour isoler l'acide libre qui s'est formé à l'état de chlorhydrate, on obtient l'acide *nitroso-5-N-méthylanthranilique* qui cristallise dans l'alcool en longs prismes vert foncé à reflet bleu ou en feuillettes et dans l'acide acétique crist. en aiguilles vertes. Cet acide n'a pas de point de fusion, mais il se décompose, même lorsqu'on le chauffe très lentement, au-dessus de 100°. Il est facilement réduit en une substance incolore qui donne sous l'action de l'air un produit bleu. Condensé avec le β-naphtol il donne une combinaison colorée en bleu violet intense. Les éthers de cet acide cristallisent très bien.

L'acide *quinone-oxime-carbonique* prend naissance lorsqu'on chauffe la solution de l'acide nitrosométhylanthranilique dans le carbonate de soude, au réfrigérant ascendant et en présence d'un courant d'acide carbonique.

Cet acide est un peu sol. dans l'eau froide, facilement sol. dans l'eau chaude; il peut être cristallisé dans l'eau en opérant rapidement et sur de petites quantités; il cristallise aussi dans le benzène en écailles vert foncé et la solution benzénique est plus stable; il faut en tout cas préserver l'acide de l'action de l'oxygène de l'air. Chauffé rapidement en tube capillaire, il fond d'une manière assez nette à 162-163° en se décomposant complètement et à 156° avec explosion si l'on chauffe lentement. L'acide en question réagit avec l'hydroxylamine, la phénylhydrazine, la semicarbazide et l'aniline. Les auteurs s'occupent de l'étudier de plus près.

F. REVERDIN.

L'application de la réduction de Baeyer à la benzoïne et à ses dérivés; C. IRVINE et J. WEIR (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1384-1394; 8.1907). — La méthode de réduction de Baeyer a été appli-

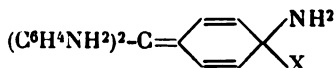
quée à la benzoïne et à plusieurs de ses dérivés. Dans chaque cas, on obtenait du stilbène comme produit final, quelle que soit la nature des chaînes latérales du composé considéré. De même que dans les réductions précédentes de nature semblable, on a constaté que les réactions ont lieu avec formation intermédiaire de désoxybenzoïne. La réduction de la benzoïne en stilbène ou en désoxybenzoïne peut être appliquée à la préparation de ces composés avec un rendement de 60 0/0 de la théorie.

En préparant l'éther méthylé de la benzoïne par le procédé de Fischer (*Bulletin* (3), t. 12, p. 359), on a isolé deux composés qui paraissent être des produits de réactions secondaires. Une de ces substances fusibles à 185° est un composé de condensation produit par l'union d'une molécule de benzoïne et d'une molécule d'éther méthylé avec perte d'une molécule d'eau. L'autre matière, fondant à 285°, peut être considérée comme un dérivé tétraméthylénique provenant de l'union de deux molécules d'éther méthylé de la benzoïne. Son mode de formation rappelle la condensation de la benzoïne et paraît dépendre de l'action des nitriles constituant les impuretés de la benzoïne employée.

A. HÉBERT.

La structure des sels de carbonium; F. BAKER (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1490-1501; 9.1907). — L'auteur a examiné le spectre d'absorption des sulfates de plusieurs dérivés de la benzylidène-acétone, ainsi que des sulfates de triphényl- et de trianisyl-carbinol. Ces sels de carbonium donnent naissance à deux types caractéristiques d'absorption.

La base pararosanine, de même que le monochlorhydrate, présente le premier type de courbe, tandis qu'en présence d'acide plus concentré, on observe le second type de courbe. De là, l'auteur conclut que les magentas sont des sels de carbonium, de même que le sulfate de triphénylcarbinol, et que les sels de pararosanine posséderaient la constitution :



Le second type de courbes est semblable à ceux des chlorhydrates de certains membres du groupe oxyazoïque (Tuck, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 1373); ces sels seraient aussi des composés du carbonium.

Le spectre d'absorption du triphénylméthane a été trouvé différent de celui décrit par Hartley (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 1, p. 193).

A. HÉBERT.

Sur les relations entre la constitution, la couleur et le spectre d'absorption dans les colorants du triphénylméthane; **F. REITZENSTEIN** et **W. SCHWERDT** (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 369-415; 30.4.1907). — Suite des recherches sur le même sujet de Reitzenstein et Runge (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 36, p. 282; 1906) et de Reitzenstein et Rothschild (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 274; 1907), en considérant particulièrement l'influence des groupements NO^2 , Cl et SO^3H , sur la nuance de ces mat. colorantes. Dans les colorants simples du triphénylméthane formés par condensation du tétraméthylldiaminobenzhydrol avec des toluidines nitrées, chlorées ou sulfonées, la présence simultanée d'un groupe NO^2 à côté d'un NH^2 et d'un CH^3 produit un affaiblissement de la couleur s'il est en position ortho et un renforcement en position méta. Cl , en position ortho, donne une nuance plus pure et plus intense; en méta, il renforce la nuance; en para, le ton devient plus foncé et plus net. SO^3H , en position ortho, affaiblit la nuance qui tire sur le vert; en méta, la nuance est affaiblie et le ton perd de sa netteté; en para, le ton est renforcé.

Pour les colorants dérivés du tétraméthylldiaminoditolylcarbinol, on observe un affaiblissement de ton, et dans les composés non méthylés, en raison de leurs faibles propriétés tinctoriales, l'influence des groupes NO^2 , Cl ou SO^3H n'est plus perceptible. Si deux mol. des comp. précédents sont unies par une chaîne à cinq at. de C (comp. obtenus par condensation des leucodérivés avec le chlorure de dinitrophénylpyridinium avec élimination de dinitraniline), on observe un renforcement de la nuance par rapport aux comp. simples. Si l'on réunit, au contraire, deux mol. de ces comp. par une chaîne à trois at. de C (condensation du diacétal propargylique avec le tétraméthylldiamino-4,4₂-amino-3₃-méthyl-6₃-triphénylméthane), on voit la nuance bleue disparaître complètement en donnant un ton vert clair.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le tétraméthylldiaminobenzhydrol fournit par condens. avec la *m.*-nitro-*p.*-toluidine en présence de SO^4H^2 conc. un leucodér. vert f. à 208°, le tétraméthylldiamino-4₁-4₂-nitro-2₃-amino-3₃-méthyl-6₃-T. (T = triphénylméthane) donnant par oxydat. un colorant vert, et en prés. de HCl , le tétraméthylldiamino-4₁-4₂-amino-2₃-nitro-3₃-méthyl-5₃-T., jaunâtre, se résinifiant facil. et se transformant par oxyd. en un colorant bleu. Les mêmes condens. effectuées avec le tétraméthylldiaminoditolylcarbinol ont conduit aux leucodér. corr. méthylés-2₁, 2₂; le 1^{er} est une poudre brune (colorant vert); la 2^e une poudre jaune (color. bleu). Ces 4 leucodér. ne se condensent pas avec le chlorure de

dinitrophénylpyridinium ; il en est de même des produits de condens. du benzhydrol précédant avec la *p*.-nitro-*o*.-toluidine, en milieu chlorhydrique ou sulfurique et avec l'*o*.-nitro-*p*.-toluidine en prés. de SO^4H^2 .

La *p*.-nitro-*m*.-toluidine se condense avec le benzhydrol en donnant le *tétraméthylldiamino-4,4,2-nitro-2,3-amino-3,3-méthyl-5,5-T.* (SO^4H^2), poudre grise (color. vert) et le *tétraméthylldiamino-4,4,2-méthyl-2,3-amino-4,3-nitro-5,5-T.* (HCl) poudre verdâtre (color. bleu) ; avec le ditolylcarbinol, on obtient de même les *leucodér. 2,2,2-méthylés* corr., l'un (SO^4H^2) ppté brunâtre (color. vert faible), l'autre (HCl) poudre brune (color. vert).

Les leucodér. obtenus avec l'*o*.-chloro-*p*.-toluidine, la *p*.-chloro-*m*.-toluidine, la *p*.-chloro-*o*.-toluidine, la *m*.-chloro-*p*.-toluidine, se condensent en sol. dans C^6H^6 + alc. avec le chlorure de dinitrophénylpyridinium, avec formation de dinitraniline et d'un chlorhydrate de dianilide de formule :



A l'*o*.-chloro-*p*.-toluidine correspondent : le *tétraméthylldiamino-4,4,2-amino-3,3-chloro-5,5-méthyl-6,6-T.* (SO^4H^2), poudre brune (color. vert), dont la *dianilide* fournit un *chlorhydrate* bien crist. (poudre rouge) et par oxydation une mat. color. vert foncé ; le *tétraméthylldiamino-4,4,2-amino-2,3-chloro-4,3-méthyl-5,5-T.* (HCl), poudre gris clair f. vers 100° (color. bleu foncé) ; le *chlorhydrate de la dianilide* est en crist. orangés (color. bleu foncé) et les *leucodér. 2,2,2-méthylés*, l'un (SO^4H^2) ppté brun (color. vert) fournit une *dianilide* jaune orangé (color. vert) ; avec l'autre (HCl) masse poisseuse brune (color. vert), on n'a pas pu isoler de dianilide bien caractérisée (color. bleuâtre).

A la *p*.-chloro-*m*.-toluidine correspondent : le *tétraméthylldiamino-4,4,2-chloro-2,3-amino-3,3-méthyl-5,5-T.* (SO^4H^2), $\text{C}^{24}\text{H}^{28}\text{N}^2\text{Cl}$, comp. gris clair (color. bleu) dont la *dianilide* rouge orangé f. à 110° (color. bleu foncé) ; le *tétraméthylldiamino-4,4,2-méthyl-2,3-amino-4,3-chloro-5,5-T.* (HCl), poudre bleu gris f. à 177° (color. bleu) avec une *dianilide* $\text{C}^{53}\text{H}^{59}\text{N}^2\text{Cl}^2\text{OH}$ f. à 105° ; les *leucodér. 2,2,2-méthylés*, l'un (SO^4H^2) gris (color. brunâtre) n'ayant pas donné de dianilide, le second (HCl) (color. vert) avec une *dianilide* brun rougeâtre, $\text{C}^{57}\text{H}^{68}\text{N}^2\text{Cl}^2\text{O}$, suintant à 85° .

La *m*.-chloro-*p*.-toluidine fournit le *tétraméthylldiamino-4,4,2-amino-2,3-chloro-3,3-méthyl-5,5-T.* (HCl) f. à 105° (color. bleu) avec

une *dianilide* $C^{53}H^{59}N^6Cl^3OH$ (color. bleu) ; le *tétraméthyl-diamino-4,4₂-amino-3₃-chloro-4₃-méthyl-6₃-T.* (SO^4H^3), poudre gris bleu, $C^{24}H^{28}N^3Cl$, f. à 170° (color. vert bleu) avec une *dianilide* dont le *chlorhydrate* f. à 175° (color. vert foncé) ; les *leucodér. 2,2₂-méthylés* dont l'un (SO^4H^3) donne une sol. brunâtre par oxydation et une *dianilide* brune (color. vert faible) et l'autre (HCl) jaune brunâtre (color. bleu faible) un *chlorhydrate* de *dianilide* $C^{57}H^{67}N^6Cl^3$, rouge jaunef. à 95° (color. bleu).

Avec la *p*-chloro-*o*-toluidine, on obtient : le *tétraméthyl-diamino-4,4₂-méthyl-2₃-amino-3₃-chloro-5₃-T.* (SO^4H^3), poudre bleuâtre f. à 154° , $C^{24}H^{28}N^3Cl$ (color. bleu) avec une *dianilide* $C^{53}H^{59}N^6Cl^3.OH$ f. à 105° (color. bleu) ; le *tétraméthyl-diamino-4,4₂-chloro-2₃-amino-4₃-méthyl-5₃-T.* (HCl) bleu pâle, f. à 210° (color. bleu) avec une *dianilide* f. à 184° (color. bleu foncé) ; les *leucodér. 2,2₂-méthylés*, l'un (SO^4H^3) poudre brunâtre (color. vert clair) donnant une *dianilide* $C^{57}H^{67}N^6Cl^3.OH$, poudre jaune brun (color. vert clair), l'autre (HCl) poudre brunâtre $C^{26}H^{32}N^3Cl$ (color. vert clair) avec une *dianilide*, brun rougeâtre (color. bleu).

A la *p*-sulfo-*o*-toluidine correspondent le *tétraméthyl-diamino-4,4₂-méthyl-2₃-amino-3₃-sulfo-5₃-T.* (SO^4H^3) f. à 70° , $C^{24}H^{29}N^3SO^3$ (color. vert), le *tétraméthyl-diamino-4,4₂-sulfo-2₃-amino-4₃-méthyl-5₃-T.* (HCl), f. à 210° (color. bleu vert), les *leucodér. 2,2₂-méthylés*, poudre vert clair (SO^4H^3) ou ppté gris (HCl).

L'*o*-sulfo-*p*-toluidine donne naissance au *tétraméthyl-diamino-4,4₂-amino-3₃-sulfo-5₃-méthyl-6₃-T.* (SO^4H^3) ppté grisâtre (color. vert), au *tétraméthyl-diamino-4,4₂-amino-2₃-sulfo-4₃-méthyl-5₃-T.* (HCl) $C^{24}H^{29}N^3SO^3$, suintant à 130° , aux *leucodér. 2,2₂-méthylés*, poudre brune f. vers 140° (SO^4H^3) ou poudre vert clair, f. au-dessus de 220° , $C^{26}H^{33}N^3SO^3$, (HCl).

Tandis que les leucobases précédentes ont fourni des *dianilides* avec une chaîne à 5 at. de C, la condensation du *tétraméthyl-diamino-4,4₂-amino-3₃-méthyl-6₃-T.* avec le diacétal propargylique en sol. chlorhydrique ét. a permis de préparer une *dianilide* avec une chaîne à 3 at. de C. dont le *chlorhydrate* vert jaune a la formule : $C^{24}H^{27}N^2-N=CH-CH=CH-NH(HCl)-C^{24}H^{27}N^2$. La base libre, très sol. dans l'alco., suinte à 140° et f. à 170° (color. vert).

L'étude des spectres d'absorption de ces différents comp. a permis de montrer l'identité des produits de condensation du *tétraméthyl-diaminobenzhydrol* avec la *p*-chloro-*o*-toluidine en prés. de HCl ou de SO^4H^3 et des *dianilides* correspondantes.

F. MARCH.

Les fluorescéines et les éosines des acides *p*-oxyphthalique, *p*-méthoxyphthalique et hémipinique; A. FRIEDL, C. WEIZMANN et M. WYLER (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1584-1588; 9.1907).

— La résorcine se condense rapidement avec les acides *p*-oxyphthalique, *p*-méthoxyphthalique et hémipinique en donnant les oxy-, méthoxy- et diméthoxyfluorescéines correspondantes. Le premier de ces corps est légèrement fluorescent, tandis que le second l'est fortement, de même que la fluorescéine ordinaire. La diméthoxyfluorescéine est beaucoup moins fluorescente que la méthoxyfluorescéine. Les dérivés tétrabromés correspondants de ces fluorescéines présentent des différences analogues dans leurs propriétés fluorescentes.

L'*oxyfluorescéine* $\text{HO.C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{OC-O} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \end{array} \text{O}$ est une poudre

rouge fondant à 350° environ, dont on a préparé le *triacétate*, le *dérivé tétrabromé* ou l'*oxy-éosine*. — La *méthoxyfluorescéine* est aussi une poudre rouge fondant vers 300° et dont on a préparé le *diacétate*, le *dérivé tétrabromé* ou la *méthoxy-éosine*. La *diméthoxyfluorescéine* est une poudre brun-jaunâtre fusible d'une façon peu nette à 280° et dont on a préparé le *dérivé tétrabromé* ou la *diméthoxy-éosine*.

On a également obtenu l'*anhydride de l'α-naphtolrésorcinephthaléine*

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO-O} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \end{array} \text{O}$, préparé par condensation de l'acide oxy-1-naphtoylbenzoïque avec la résorcine sous l'influence de

l'acide sulfurique, qui constitue une poudre rouge-brun, donnant un *éther méthylique*.
A. HÉBERT.

Les dérivés diazoïques de la benzène-sulfonylbenzidine; G.-T. MORGAN et J.-M. HIRD (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1505-1512; 9.1907). — La benzènesulfonylbenzidine et l'*as*-benzènesulfonylméthylbenzidine $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{N}(\text{CH}_3).\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2$ donnent naissance à des sels de diazonium colorés, stables; ceux dérivés de la dernière base sont intéressants au point de vue de la formule récemment proposée pour les dérivés de diazonium (voir Caïn, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 4, p. 124; Morgan, *Proc.*, 1907, t. 23, p. 160), parce qu'ils montrent que la présence d'un atome d'hydrogène labile n'est pas nécessaire pour le développement de la couleur dans cette série de substances.

Au cours de leur travail, les auteurs ont isolé les principaux corps suivants :

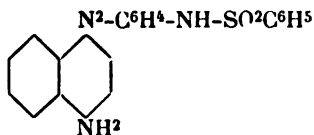
Benzènesulfonamino-4'-nitro-4-diphényle, tables jaunes fondant à 174°. — *Benzènesulfométhylamino-4'-nitro-4-diphényle*, tables jaunes fondant à 182°. — *as-Benzènesulfométhylbenzidine*, aiguilles presque incolores, fusibles à 134-135°. — *Chlorure de diazo-4-benzènesulfonamino-4'-diphényle* $C^6H^5.SO^2.NH.C^6H^4.C^6H^4.N^2Cl$, aiguilles orangées décomposables à 121-122°. — Le *bromure*, de même couleur, se décompose à 124°. — Le *sulfate* est en aiguilles jaunes microcristallines. — *Benzènesulfodiphényldiazo-imide-4.4'* $C^6H^5.SO^2.N.C^6H^4.C^6H^4.N^2.2H^2O$, substance

brune cristalline. — *Chlorure de benzènesulfométhylamino-4'-diazo-4-diphényle* $C^6H^5.SO^2.N(CH^3).C^6H^4.C^6H^4.N^2Cl$, aiguilles jaunes, transparentes. — Le *bromure* est en aiguilles jaune d'or. — Le *sulfate* est un précipité cristallin jaune d'or. — *Benzènesulfonamino-4'-diphényle-4-azo-β-naphtol* $C^6H^5.SO^2.NH.C^6H^4.C^6H^4.N^2.C^{10}H^6OH$, petites aiguilles écarlates, fusibles à 218-219°. — Le *dérivé méthylé* est en paillettes rouges fondant à 198-199°.

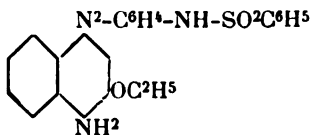
A. HÉBERT.

Les réactions des amines aromatiques et des para-diazo-imides ; G. T. MORGAN et F. M. G. MICKLETHWAIT (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1512-1519 ; 9.1907). — Les paradiazo-imides récemment décrites par les auteurs (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 34, p. 808, et t. 36, p. 408) se combinent par addition avec les amines aromatiques les plus actives pour donner des composés amino-azoïques. — Cette combinaison peut aussi avoir lieu quand les réactifs sont intimement mélangés à l'état sec, la réaction étant accélérée par l'addition d'une petite quantité de pyridine. La benzènesulfonyl-*p*-phénylènediazo-imide se combine de cette façon avec les α et β-naphtylamines et certains de leurs dérivés, mais la réaction ne se produit pas avec l'aniline et ses homologues.

Les auteurs ont isolé entre autres : la *benzènesulfonyl-p-amino-benzène-azodiméthylaniline* $C^6H^5.SO^2.NH.C^6H^4.N^2.C^6H^4.N(CH^3)^2$, aiguilles jaunes ou prismes orangés, fusibles à 182-183° ; la *benzènesulfonyl-p-aminobenzène-azo-4-α-naphtylamine* (I)



(I).



(II).

aiguilles brun-orangé, fondant à 172° ; la *benzènesulfonyl-p-aminobenzène-azo-4-éthoxy-2-α-naphtylamine* (II) prismes acicu-

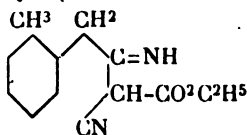
lares rouges à reflets verts fondant à 176° ; la *benzènesulfonyl-éthyl- α -naphtylamine* $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$, prismes incolores fondant à $112-113^{\circ}$; la *benzènesulfonyl-p.-aminobenzène-azo-4-éthyl- α -naphtylamine* cristaux transparents, rouge cramoisi, fusibles à 179° ; la *benzènesulfonyl-p.-aminobenzène-azo-4-diméthyl- α -naphtylamine* $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, cristaux rouges à reflets verts ou prismes rouges fondant à $155-156^{\circ}$; la *benzènesulfonyl-p.-aminobenzène-azo- β -naphtylamine*, petits prismes rouge brun fusibles à $211-212^{\circ}$; la *benzènesulfonyl-p.-aminobenzène-azo-éthyl- β -naphtylamine*



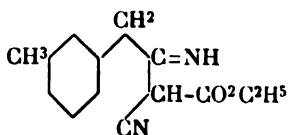
feuilletés rouge écarlate, fondant à 176° .

A. HÉBERT.

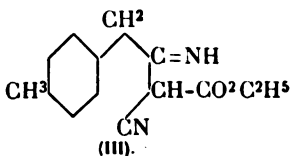
Formation et réactions des composés iminés (5^e partie). — **Formation des dérivés méthylés de la naphtylènediamine-1.3 à partir des trois tolylacétonitriles; E. F. J. ATKINSON et J. F. THORPE** (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1687-1711; 10.1907). — Les auteurs ont cherché à éclaircir le mécanisme du changement de couleur qui se produit quand on transforme le β -imino- α -cyano- γ -phénylbutyrate d'éthyle en sulfate de naphtylènediamine-1.3-carbonate-2 d'éthyle par l'action de l'acide sulfurique concentré; ils ont préparé et étudié dans ce but les trois dérivés méthylés de cet éther éthylique, contenant le groupe méthyle dans le noyau benzénique. Ces trois formes isomériques du β -imino- α -cyano- γ -tolylbutyrate d'éthyle (formules I, II, III) se transforment, par traitement à l'acide sulfurique concentré froid, dans les dérivés méthylés correspondants du naphtylènediamine-1.3-carbonate-2 d'éthyle (formules IV, V, VI).



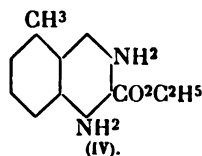
I.



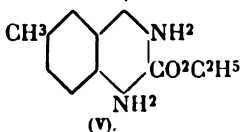
II.



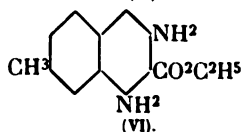
(III).



(IV).



(V).



(VI).

Ces éthers éthyliques hydrolysés donnent les acides correspondants, qui dégagent de l'acide carbonique et passent respectivement à l'état de méthyl-1-naphtylènediamine-5.7, méthyl-2-naphtylènediamine-5.7 et méthyl-2-naphtylènediamine-6.8.

Tandis que la transformation du composé méta en dérivé naphthalénique, à -5° , est à peu près quantitative, de même que dans les autres cas précédemment examinés, le rendement en dérivés naphthaléniques avec les composés ortho et para atteint à peine 10 0/0 de la théorie, le principal produit de chacune de ces réactions étant une base phénolique qui est caractérisée par la coloration intense qu'elle fournit avec l'acide sulfurique concentré. — Les solutions vert-malachite qui étaient obtenues en effectuant les opérations à la température ordinaire, et non pas à -5° , dans les réactions précédemment étudiées, sont vraisemblablement dues à la formation de bases phénoliques similaires, puisque les dérivés naphthaléniques formés dans ces réactions ne donnent pas par eux-mêmes de coloration avec l'acide sulfurique. — Les réactions colorées des trois éthers éthyliques isomériques mentionnés plus haut, avec l'acide sulfurique à la température ordinaire, sont les suivantes :

Le β -imino- α -cyano- γ -orthotolylbutyrate d'éthyle donne une solution rouge-brun intense qui, par dilution, devient vert olive, puis jaune. Le dérivé correspondant méta forme une solution rouge cerise qui devient incolore par dilution. Le dérivé para donne une solution rouge magenta intense passant par dilution au violet, au bleu, au vert et finalement au jaune. Il ne se forme aucune couleur dans le cas du dérivé méta traité à -5° ; mais l'abaissement de la température n'a aucun effet sur la formation de la couleur avec les composés ortho et para.

Les principaux corps étudiés sont, par la bromuration des xylènes, les *tribromo-xylènes* $\text{CHBr}^2\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CH}^2\text{Br}$ ortho, méta et para, cristaux fusibles respectivement à 97° , 118° et 106° . — *β -Imino- α -cyano- γ -orthotolylbutyrate d'éthyle*

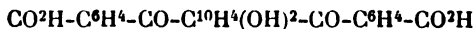


prismes incolores fondant à 124° . — *Méthyl-1-naphtylènediamine-5.7-carbonate-6 d'éthyle* $\text{C}^{10}\text{H}^4\text{CH}^3(\text{NH}^2)^2.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ dont les solutions présentent une fluorescence verte et dont l'acide correspondant est en aiguilles incolores décomposables à 137° . — *Méthyl-1-naphtylènediamine-5.7* $\text{C}^{10}\text{H}^5\text{CH}^3(\text{NH}^2)^2$, lamelles incolores fusibles à 123° . — *β -Imino- α -cyano- γ -métatolylbutyrate d'éthyle*, grandes aiguilles incolores fondant à 118° . — *Méthyl-2-naphtylènedia-*

mine-5.7-carbonate-6 d'éthyle, aiguilles jaunes fondant dont l'acide forme des aiguilles microscopiques, incomposables à 130°. — *Méthyl-2-naphtylènediamine* fusibles à 137°. — β -*Imino- α -cyano- γ -paratolylbutyr* grandes tables rhombiques transparentes fondant. *Méthyl-2-naphtylènediamine-6.8-carbonate-7 d'éthyl* jaunes fusibles à 101° et dont l'acide se présente en aiguilles décomposables à 147°. — *Méthyl-2-naphtylène* petites tables fusibles à 119°. A.

Dérivés de la naphtacènequinone (2^e partie ; W. E. A. FRIEDL et C. WEIZMANN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1, 1907). — Continuant la première partie de cette étude (*chim.* (4), t. 2, p. 1381), les auteurs ont constaté que les ac. nitrophthaliques se condensaient avec l' α -naphtol en ac. nitro-oxynaphtoylbenzoïques $\text{NO}^2\text{-C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})\text{-CO}^2\text{H}$ qui, par réduction, fournissent les acides aminés correspondants. Ces derniers se transforment, sous l'influence de l'acide sulfurique, en amino-oxynaphtacènequinones, qui renferment ainsi un groupe aminé dans l'anneau benzénique : $\text{NH}^2\text{-C}^6\text{H}^3\text{-}\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\text{-C}^6\text{H}^4$.

Ces dérivés se dissolvent dans l'acide sulfurique avec une couleur bleu foncé et dans la potasse alcoolique avec une couleur jaune, toutes deux beaucoup plus foncées que celles obtenues avec l'amino-1-oxy-6-naphtacènequinone qui ne possède pas de groupe aminé dans l'anneau naphthalénique. — L'acide nitro-oxynaphtoylbenzoïque se condense avec l' α -naphtol en donnant l'acide nitro-thoxynaphtoylbenzoïque $(\text{CH}^3\text{.O})^2\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})\text{.CO}^2\text{H}$ qui, par chauffage avec l'acide sulfurique, s'hydrolyse en acide trioxynaphtacènequinone, qu'il s'oxyde pendant la condensation, l'analyse du produit donnant des nombres correspondant à la trioxymononaphtacènequinone. — Le dioxy-1.5-naphtalène, étant un diacide, peut se condenser avec deux molécules d'acide phthalique en donnant le dicarboxybenzoyldioxynaphtalène



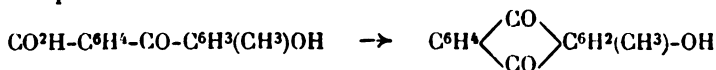
Cet acide, cependant, par condensation en présence d'acide sulfurique, perd un groupe acide phthalique en se transformant en trioxynaphtacènequinone.

Les auteurs ont étudié notamment les corps suivants :

Acide nitro-3(6)-oxy-1'- β -naphtoylbenzoïque-2, pris en solution dans l'acide sulfurique, fondant mal à 200° dont l'acide aminé correspondant, p.

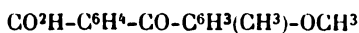
fond à 167-170°. — *Acide nitro-4.(5)-oxy-1'-β-naphtoylbenzoïque-2*, poudre jaune, fondant mal à 130-140°, dont l'*acide aminé* correspondant est une poudre jaune fusible à 160-168°. — *Acide oxydiméthoxynaphtoylbenzoïque*, prismes jaune pâle, fondant à 250-252°. — *Trioxymonométhoxynaphtacènequinone*, poudre rouge foncé fondant à 260°. — *Dicarboxy-2.6-benzoyldioxy-1.5-naphtalène*, poudre-jaune décomposable aux environs de 300°. — *Tri-ox-1.4.5-naphtacènequinone* (?), poudre orangée infusible au-dessous de 360°. — *Dioxy-1.5-naphtacènequinone*, poudre rouge brique sublimable sans fondre au-dessous de 300°. A. HÉBERT.

Recherches sur les anthraquinones et les phthaléines ; W. H. BENTLEY, H. D. GARDNER et C. WEIZMANN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1626-1641 ; 10. 1907). — Les oxyméthylanthraquinones peuvent être préparées en deux stades avec l'acide phthalique ou ses dérivés et les crésols ou leurs éthers méthyliques. Il se fait d'abord un dérivé de l'acide benzoylbenzoïque avec condensation ultérieure par l'acide sulfurique à l'état d'oxyméthylanthraquinone correspondante :



Les auteurs ont employé deux agents condensants pour effectuer la première réaction : l'acide borique et le chlorure d'aluminium, et ils ont obtenu différents résultats dans chaque cas où la réaction était possible. L'acide borique favorise la condensation en position ortho, tandis que le chlorure d'aluminium amène la condensation en position para par rapport au groupe hydroxyle. On a effectué ainsi un certain nombre de condensations des acides phthalique et oxyphthalique avec les trois crésols et le xylénol-1.3.4. On a étudié entre autres :

COMPOSÉS PAR CONDENSATION AU MOYEN DU CHLORURE D'ALUMINIUM. — *Acide méthoxy-4'-méthyl-5'-benzoylbenzoïque-2*



poudre blanche fusible à 176°, peu soluble dans l'eau, donnant un dérivé monobromé que l'acide sulfurique transforme en *bromométhoxyméthylanthraquinone*, aiguilles vert-jaunâtre fondant à 179-180°. La *méthoxy-2-méthyl-1-anthraquinone* s'obtient en aiguilles jaune serin fusibles à 184° et sublimables ; l'*oxy-2-méthyl-1-anthraquinone*, aiguilles jaunes fondant au-dessus de 300°. On a préparé également les dérivés bromé et nitrés de ces anthraquinones. — *Acide méthoxy-2'-méthyl-5'-benzoylbenzoïque-2*, fondant à

122°. — *Méthoxy-4-méthyl-1-anthraquinone*, aiguilles jaune orangé, fusibles à 170-171°. — *Acide diméthoxy-4.(5).2'-méthyl-5'-benzoylbenzoïque-2* $\text{OCH}^3 \text{ C}^6\text{H}^3(\text{CO}^3\text{H})\text{-CO-C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)\text{-OCH}^3$, fondant à 157°,5 et que l'acide sulfurique transforme vraisemblablement en *oxy-6).7-méthoxy-4-méthyl-1-anthraquinone*. — *Acide méthoxy-2'-diméthyl-3'.5'-benzoylbenzoïque-2*, fondant à 188-189°, donnant, par l'action de l'acide sulfurique, la *méthoxy-4-diméthyl-1.3-anthraquinone*.

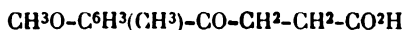
COMPOSÉS PAR CONDENSATION AU MOYEN DE L'ACIDE BORIQUE. — *Acide oxy-2'-méthyl-3'-benzoylbenzoïque-2* $\text{CO}^3\text{H-C}^6\text{H}^4\text{-CO-C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)\text{OH}$, tables fusibles à 196-197° que l'acide sulfurique transforme en *oxy-1-méthyl-2-anthraquinone*, aiguilles fondant à 184-185°. — *Acide oxy-2'-méthyl-4'-benzoylbenzoïque-2*, tables prismatiques fondant à 210-211° fournissant l'*oxy-4-méthyl-2-anthraquinone*,

fusible à 178°. — *Diméthyl-3.6-fluorane* $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{CO.O} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3) \\ \text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3) \end{array} \text{O}$,

prismes f. à 204-205°. — *Acide oxy-2'-méthyl-5'-benzoylbenzoïque-2*, tables fondant à 194-195°. — *Acide oxy-2'-diméthyl-3'.5'-benzoylbenzoïque-2*, tables fusibles à 165-166°, donnant l'*oxy-4-diméthyl-1:3-anthraquinone*, aiguilles prismatiques fondant à 173-175°. — *Tétraméthyl-2:4:5:7-fluorane*, prismes fusibles à 247-249°. —

Oxy-orthocrésolphtaléine $\begin{array}{c} \text{HO-C}^6\text{H}^3 \\ | \\ \text{CO.O} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3).\text{OH} \\ \text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3).\text{OH} \end{array}$, aiguilles

blanches fondant à 245-247°. — *Acide dioxy-4.(5)-2'-méthyl-4'-benzoylbenzoïque-2*, $\text{HO.C}^6\text{H}^3(\text{CO}^3\text{H}).\text{CO.C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)\text{OH}$, tables fondant à 228-229°, dont la condensation sulfurique donne naissance à la *dioxy-4.7.(8)-méthyl-2-anthraquinone*, poudre jaune fondant à 284°. — *Oxy-4'.(5')-diméthyl-3.6-fluorane*, tables fondant à 320-325°. — *Acide dioxy-4.(5).2'-méthyl-5'-benzoylbenzoïque*, poudre blanche fondant à 234°, transformable en *dioxy-4.6.(7)-méthyl-1-anthraquinone*, poudre jaune fondant à 244-246°. — *Oxy-4'.(5)-diméthyl-2.7-fluorane*, petites aiguilles fondant à 284°. — *Acide dioxy-4.(5).2'-diméthyl-3'.5'-benzoylbenzoïque*, prismes fondant mal à 230°, et donnant par condensation sulfurique la *dioxy-4.6.(7)-diméthyl-1.3-anthraquinone*, aiguilles fusibles à 270°. — *Acide méthoxyméthyl-β-benzoylpropionique*



prismes incolores fondant à 131-132°. — *Acide méthoxyméthyl-3-β-benzoylacrylique* $\text{CH}^3\text{O.C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)\text{CO.CH=CH.CO}^3\text{H}$, poudre jaune fusible à 113°.

A. HÉBERT.

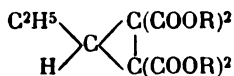
Réduction du triméthylène; R. WILLSTAETTER et J. BRUCE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4456-4459; 9.11.1907). — On sait que les chaînes fermées polyméthyléniques, soumises à la méthode d'hydrogénation de Sabatier et Senderens, sont tout à fait résistantes; la liaison éthylénique seule, c'est-à-dire la chaîne fermée de 2 atomes de carbone, est attaquée et c'est ainsi que l'éthylène est facilement hydrogéné à 30-45° lorsqu'on le chauffe avec le nickel. Le cyclobutane, d'autre part, a été réduit en butane à une température plus élevée, 180°. D'après les expériences des auteurs, le triméthylène se place entre les deux hydrocarbures précédents; soumis à la méthode en question, il commence déjà à 80° à se réduire en propane et à 120° la réduction est rapide et nette. Le triméthylène qui a servi à ces recherches a été préparé par la méthode de Gustavson (*Bull. Soc. chim.* (2), t. 49, p. 123) en réduisant avec certaines précautions le bromure de triméthylène par le zinc en poudre.

F. REVERDIN.

Sur les composés tricarbo-cycliques (III). Sur la synthèse des acides cyclopropane-carboniques; A. KOETZ (en collab. avec A. KEMPE et J. SIESLICH (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 433-516; 31.5.1907). — Continuation des recherches de Kötze et Stalman sur le groupe du cyclopropane (*Bull. Soc. ch.* (3), t. 32, p. 572; 1904). La partie théorique comprend : 1° l'étude des propriétés des ac. cyclopropane-carboniques dont les conclusions relatives à la stabilité du noyau ont été précédemment résumées (voir *Bull. Soc. chim.* (3), t. 32, p. 573; 1904); 2° une revue détaillée des réactions qui peuvent servir à la synthèse de ces ac., des propriétés et de la préparation des ac. ω,ω -propanedi-, tri-, tétracarboniques ou de leurs éthers, et des ac. oléfinem monocarboniques de la série acrylique employés dans cette synthèse (voir le mémoire original).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — L'éther cyclopropane-tétracarbonique-1.1.2.2, déjà obtenu par Guthzeit (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 6, p. 674), se forme aussi par l'action de NH^3 en sol. méthylique sur l'éther bromo-1-propanetétracarbonique-1.1.2.2, et f. à 43°.

L'éther éthyl-3-cyclopropanetétracarbonique-1.1.2.2



s'obtient par l'action de Br ou I sur le dér. disodé de l'éther propylidène-dimalonique, à côté d'éther éthane-tétracarbonique (F. 78°) et d'éther dicarbinetétracarbonique (F. 56°). Huile b. à 211-240°

sous 12 mm. avec décomp. (*ac. corr.*, masse brune vis d'Ag C⁹H⁶O⁸Ag⁴) se transformant par KOH alcool. en *cyclopropane-dicarbonique* 1-.2, masse brune (*sel éther éthylique* éb.₁₂ 185-195° avec décomp.) qui se par distill. en *ac. éthylparaconique* f. à 85°. L'*éther p dimalonique* $\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{CH}(\text{COOR})^2 \\ \text{CH}(\text{COOR})^2 \end{matrix}$, huile jaunâtre, 205°, se produit par condensation du malonate d'éthyl l'*éther propylidène-malonique* C²H⁵.CH=CH(COOR)² obtenu lui-même par l'action de l'éther malonique sur propionique en prés. d'anhydride acétique; son dér. d facilement avec C²H⁵I l'*éther triéthyl-1.2.3-propane nique-1.1.3.3*, éb.₁₂ 195-230° avec décomp., que l'on n à l'état pur, mais qui fournit de l'éthylmalonamide f. l'*ac. α-β-γ-triéthylglutarique*.

L'*éther trichlorométhyl-3-cyclopropane-tétracarbon* en crist. f. à 48°, insol. dans l'eau, se forme par Br en sol. étherée sur le dér. sodé de l'éther trichl dimalonique ou sur cet éther lui-même. L'*éther tr idène-malonique*, qui permet de l'obtenir, a été décrit nos; il b. à 160-165° dans le vide et donne par sapon. l' *rocrotonique* CCl³.CH=CH.COOH, f. à 119°; l'*éther lidène-dimalonique* CCl³-CH < $\begin{matrix} \text{CH}(\text{COOR})^2 \\ \text{CH}(\text{COOR})^2 \end{matrix}$, huile j décomp. au-dessus de 60° et donne avec HCl à 27 *trichlorométhylglutarique* CCl³.CH(CH².COOH)², laine

L'*éther phényl-3-cyclopropane-tétracarbonique-1* décrit dans le mémoire I, se forme encore par l'actio sol. méthylique sur le dér. α-bromé de l'éther β-phén *tétracarbonique*. Cet éther distille sans décomp. à 2 11 mm.; son dér. disodé, contrairement au dér. m dédoublé par l'eau en éther malonique et en éther malonique; il subit un dédoublement analogue par l dans la préparation de l'éther cyclique précédent et n de dér. alcoylés.

L'*éther diméthyl-3.3-cyclopropane-tétracarboni* huile jaune clair, éb.₁₂ 188-190°, s'obtient à partir de propylidène-malonique; ce dernier se forme par bro l'éther isopropylmalonique et traitement à la diéth dér. bromé (éb.₁₂ 119-123°), avec un rendement enco vais que par condens. de l'acétone avec l'éther maloni *isopropylidène-dimalonique* a déjà été préparé par T. La

dér. bromé se décomp. par distill. ; son *dér. disodé* est décomposé par Br en bromacétone et éther éthane-tétracarbonique, par H^2O en éthers malonique et isopropylidène-malonique, par C^2H^5I en éthers éthylmalonique et isopropylidène-malonique. La saponif. de l'éther cyclique fournit un mélange d'ac. où l'on a pu caractériser les *ac. diméthyl-3.3-cyclopropane-dicarboniques-1.1* ou *ac. caroniques cis et trans*, de Perkin (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 22, p. 449).

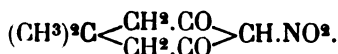
La polymérisation des éthers oléfine-monocarboniques de la série acrylique fournit des ac. alcoylidène-glutariques qui se dédoublent en ac. propanedicarboniques-1.3, mais, contrairement aux éthers crotonique et surtout acrylique, l'*éther diméthylacrylique* n'est pas polymérisé par l'éthylate de Na, même sous l'action de la chaleur. La même influence des groupes alcoyles se manifeste dans la condens. de ces éthers avec l'éther malonique pour l'obtention des éthers propane-tricarboniques. Les éthers oléfine-dicarboniques sont hydrolysés d'autant plus facilement qu'ils renferment plus de groupes alcoyles ; cependant l'*éther méthylène-malonique* est dédoublé très rapidement par NH^3 conc. en hexaméthylène-tétramine et amide malonique.

ADDITION. — L'*éther m-nitrobenzylidène-malonique*, obtenu par condens. de l'éther malonique avec la *m.*-nitrobenzaldéhyde en prés. de HCl sec ou de pipéridine, f. à 73° . L'*éther dimalonique* corr., liquide épais, jaunâtre, non distillable, fournit par KOH alcool. de l'*ac. m-nitrobenzylidène-dimalonique*, masse amorphe se décomp. au-dessus de 150° et par l'action de HCl conc., l'*ac. m-nitrophényl-2-glutarique* f. à 203° de Knœvenagel ; son *dér. disodé* ne donne pas avec Br l'éther cyclique corr., sous l'action de la soude ; il en est de même du *dér. bromé*, masse jaune épaisse. La réduction de l'éther *m.*-nitrobenzylidène-malonique par Na et l'alco. méthylique ou par l'amalgame d'Al en sol. éthérée n'a pas donné de résultats, mais avec ce dernier en sol. alcool. on obtient l'*éther m-amino-benzylidène-malonique*, huile épaisse, qui par saponif. avec HCl se transforme en *chlorhydrate de l'ac. m-aminophényl-2-glutarique*. Celui-ci, crist. blancs f. à $100-101^\circ$, se produit plus facil. par réduction ($SnCl^2 + HCl$) de l'*ac. m-nitrophényl-2-glutarique* ; l'*ac. m-oxyphényl-2-glutarique* corr. f. à 112° .

L'*éther p-nitrobenzylidène-dimalonique* se comporte de même ; l'*ac. p-oxyphénylglutarique* corr. f. à $154-155^\circ$; l'*ac. β -naphтол-azophénol-1.3-glutarique-2*, qui dérive de l'action du β -naphтол en sol. alcaline sur le produit de diazotation du chlorhydrate de l'*ac. m-aminophényl-2-glutarique*, est une poudre rouge f. à 208° , sol. dans les alcalis.

F. MARCH.

Isonitroso- et nitro-diméthylldihydorésorcines; P. HAAS (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1433-1449; 8.1907). — Quand on acidule une solution aqueuse glacée d'un mélange de sel de potassium de la diméthylldihydorésorcine et de nitrite de potassium, il se forme un précipité jaune pâle d'*isonitroso-4-diméthylldihydorésorcine* $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2.\text{CO} \\ \text{CH}^2.\text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}=\text{N.OH}$. Cette substance est bien un dérivé isonitrosé, et non nitrosé, puisqu'elle ne donne pas la réaction de Liebermann; mais elle fournit des *sels colorés de potassium, d'ammonium* et de *fer au minimum*, à la manière des α -oximinocétone. Quand on sature par les vapeurs nitreuses (préparées par action de l'acide nitrique sur l'acide arsénieux), de l'isonitroso-diméthylldihydorésorcine mise en suspension dans l'éther, elle est convertie en *nitro-4-diméthylldihydorésorcine*



Cette substance peut être aussi préparée d'une façon analogue à la diméthylldihydorésorcine elle-même. En traitant par l'acide nitreux à 0° la base $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2.\text{C}(=\text{NH}) \\ \text{CH}=\text{C}(\text{OH}) \end{smallmatrix} \text{CH}^2$ obtenue par l'action de l'ammoniaque sur la diméthylldihydorésorcine (*Bulletin* (3), t. 36, p. 1241) et mise en suspension dans l'eau, on obtient le *dérivé isonitrosé* $\text{C}(\text{CH}_3)_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}^2.\text{C}(=\text{NH}) \\ \text{CH}^2-\text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}=\text{N.OH}$ qui donne un *sel de potassium* cramoisi et un *sel ferreux* bleu. L'isonitroso- et la nitro-diméthylldihydorésorcine fournissent par réduction une amine, que l'acide nitreux transforme en une substance de formule $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^2\text{N}^2$. L'acide nitreux agissant sur la base signalée ci-dessus attaque l'atome de carbone en position para par rapport aux deux groupes méthyle, et non pas les groupes iminés, puisque son dérivé isonitrosé donne, par réduction et traitement à l'acide nitreux, la même substance $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{ON}^2$ obtenue par une série analogue de réactions avec la *monoxime* de l'isonitrosodiméthylldihydorésorcine $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2.\text{C}(=\text{N.OH}) \\ \text{CH}^2-\text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}=\text{N.OH}$ dans laquelle les atomes d'azote sont évidemment rattachés à des atomes de carbone différents.

L'auteur a isolé et étudié entre autres les corps suivants :

Isonitrosodiméthylldihydorésorcine, prismes jaune pâle fusibles à 84-88° avec décomposition donnant un *sel de potassium* couleur « paon », un *sel d'ammonium* couleur héliotrope, une

monoxime en aiguilles incolores fusibles à 175-177° en se décomposant, une *dioxime* en tables gris rosé. — *Nitro-4-diméthyl-1.1-dihydrorésorcine*, cristaux prismatiques incolores, fusibles à 100-102° en se décomposant, donnant un *sel d'ammonium* en cristaux ambrés décomposables à 187°5-188°5 et un *sel de potassium* en aiguilles jaune citron fondant à 230°. — *Chlorhydrate d'amino-4-diméthyl-1.1-dihydrorésorcine* soluble dans l'eau et l'alcool; *chloroplatinate* en cristaux prismatiques jaunes; *dérivé acétylé* en aiguilles prismatiques blanches fondant à 115-116°. — *Oximino-4-imino-3-diméthyl-1.1-cyclohexanone-5*, feuilletts brillants violets, donnant un *sel de potassium* en tables fondant à 82° en se décomposant, et une *oxime* jaune rougeâtre fusible à 196-197°.

A. HÉBERT.

Sur quelques expériences de cours relatives à l'ozone; C. HARRIES (*D. ch. G.*, t. 41, p. 42-43; 18.1.1908). — *Absorption de l'ozone par le térébenthène*. On remplit d'oxygène ozonisé une éprouvette bouchée à l'émeri, on montre l'action du gaz sur le papier amidonné avec KI; on verse rapidement du térébenthène, on agite, on constate l'absorption; le gaz n'agit plus sur le papier réactif, mais, par contre, l'essence jouit maintenant de propriétés oxydantes. — *Inflammation du térébenthène au contact de l'ozone*. On remplit une grande éprouvette à pied d'oxygène ozonisé à 90/0 au moins, et on y plonge une longue bande de papier à filtrer imbibée de térébenthène, puis époncée à l'aide de ce même papier, un excès d'essence étant nuisible. Au bout de quelques secondes, on observe l'inflammation spontanée, avec flamme rouge sombre très fuligineuse.

L. BOURGEOIS.

Expériences sur la synthèse des terpènes (11° partie). Synthèse de la p.-isopropylidénecyclohexanone et de ses dérivés; W. H. PERKIN et J. L. SIMONSEN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1736-1749; 10.1907). — Le dérivé sodé de l' α -acétylglutarate d'éthyle $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5.\text{CNa}(\text{COCH}^3)\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ réagit rapidement sur le β -iodopropionate d'éthyle en formant le γ -acétylpentane- α,γ,ϵ -tricarbone d'éthyle $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5.\text{C}(\text{COCH}^3)(\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2.\text{C}^2\text{H}^5)^2$ qui distille à 217° sous 15 mm. et que l'hydrolyse par HCl convertit en acide γ -acétylpimélique $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}(\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H})^2$. Cet acide est sirupeux, incolore et donne une *semicarbazone* fusible à 177°.

Le γ -acétylpimélate d'éthyle, traité par l'iodure de méthylma-

chlorures de bornyle et de fenchyle, les auteurs ont préparé ces chlorures par l'action de l'ac. HCl sur les acétates. L'acétate de *l*-bornéol employé, extrait de l'essence d'*abies sibirica*, f. à 29°, $[\alpha]_D^{18} = -43^\circ,63$, donnait un bornéol f. à 203-204°, $[\alpha]_D^{20} = -30^\circ16$. Traité pendant 3 heures à 125° par un mél. de HCl et d'ac. acétique, il fournit du chlorhydrate de pinène pur f. à 124°, inactif; c'est le premier exemple de transformation directe de l'acétate en chlorure de bornyle secondaire corr., racémisé, sans mélange de stéréoisomères ou d'un chlorure tertiaire; cette réaction montre de plus que le chlorhydrate de pinène est un véritable chlorure de bornyle.

L'acétate de fenchyle a été préparé par action de l'anhydride acétique à 155-160° sur un alc. fenchylique présentant des pts de f. variables, 41°, 43-44° et 47° avec $[\alpha]_D = -6^\circ21'$ en sol. alcool. à 13.5 0/0. Les variations du pt de f. sont dues non pas à une racémisation comme on l'avait cru précédemment, mais à la présence de fenchone. L'alc. f. à 45° avec $[\alpha]_D = -13^\circ50'$, considéré comme pur, en renferme aussi des traces et les auteurs ont pu isoler des crist. f. à 47° avec $[\alpha]_D = -15^\circ22'$. L'acétate (éb.₁₂ 91-91.5; $[\alpha]_D = -63^\circ24'$ ou $-61^\circ10'$) est transformé à 125-130° par les ac. chlorhydrique, et acétique en un chlorure (éb.₁₁ 68-74°; $d_{20} = 0.952$; $n_D = 1.4758$) inactif qui, traité par KOH alcool., fournit du fenchène inactif en très faible proportion et surtout un chlorure stable (éb.₁₂ 76-78°) inactif.

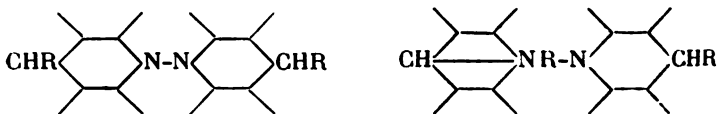
F. MARCH.

Transformation de l'acridone en dérivés de la phénylacridine; F. ULLMANN, W. BADER et H. LABHARDT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4795-4799; 7.12.1907). — L'acridone chauffée au B. M. avec de la diméthylaniline et de l'oxychlorure de phosphore se condense facilement pour donner la *diméthylamino-4'-phényl-9-acridine* qui crist. dans l'alcool en aig. jaunes se contractant à 275° pour fondre à 279°; sol. dans H²SO⁴ conc. en jaune avec fluorescence verte, sol. dans l'acide acétique étendu en rouge-violet, diff. sol. dans la ligroïne et l'alcool, fac. sol. dans le benzène et l'alcool amylique. La *diéthylamino-4'-phényl-9-acridine* préparée de la même manière est en prismes jaune brun, F. 197°. La *nitro-2-diméthylamino-4'-phényl-9-acridine* crist. dans un mélange de benzène et ligroïne en jolis feuillets rouge grenat, F. 255°, difficilement sol. dans la ligroïne, l'éther et l'alcool, sol. dans le benzène; la solution est rouge jaune avec faible fluorescence verte. — *Diméthylamino-4'-phényl-9-dinitro-2.4-acridine*. Pour obtenir ce produit les auteurs ont d'abord préparé la dinitro-2.4-acridone en chauffant l'acide dinitro-diphénylamine-o-carbonique en solution dans du

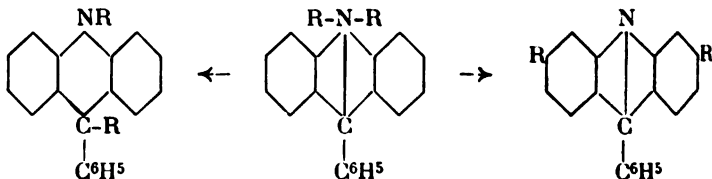
benzène dépourvu de thiophène, avec du pentachlorure de phosphore, puis en introduisant dans la solution refroidie du chlorure d'aluminium et chauffant de nouveau jusqu'à cessation du dégagement de HCl. La *dinitro-2.4-acridone* est en feuillets jaune orangé, brillants, F. au-dessus de 300°; ins. dans l'eau, la ligroïne, l'éther, diff. sol. dans l'alcool et le benzène, facilement sol. dans le nitrobenzène et l'acide acétique crist. La *diméthylamino-4'-phényl-9-dinitro-2.4-acridine* est en feuillets brillants, foncés, prenant lorsqu'on les broie une couleur violet brun. Très difficilement sol. dans l'alcool en rouge vineux, passant au jaune par addition de HCl. Sol. dans le toluène bouillant en rouge tirant faiblement sur le bleu; sol. dans H²SO⁴ conc. en jaune orangé avec faible fluorescence verte.

F. REVERDIN.

L'action du brome sur la phényl-5-acridine et ses dérivés halogénés; A. E. DUNSTAN et T. P. HILDITCH (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1659-1666; 10.1907). — Senier et Austin avaient indiqué (*Bulletin* (3), t. 34, p. 353) que, dans l'action des halogènes sur l'acridine et la naphhtacridine, il se forme des composés d'addition de formule



R représentant l'élément halogéné. Dunstan et Oakley (*D. ch. G.*, t. 39, p. 981; 1906), faisant réagir les halogènes sur la phényl-5-acridine, ont obtenu un dérivé dichloré fluorescent par chloruration de la base en solution chloroformique ou par l'action du chlorure de chaux sur le chlorhydrate de la base en solution aqueuse. La bromuration de la phényl-5-acridine en liqueur acétique en présence d'une trace d'iode, donne un dérivé tribromé. Les auteurs pensent qu'il se fait dans ces conditions un dérivé de substitution, les atomes d'halogène pouvant affecter différentes positions :



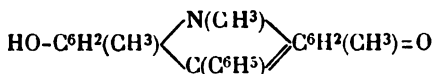
Dans leur mémoire actuel, les auteurs appellent l'attention sur

l'« empêchement stérique » résultant de la substitution de l'atome d'hydrogène en para du groupe phénylé-5. Les *p*-chloro- et *p*-bromophényl-5-acridines résistent fortement à la méthylation; ce qui est dû vraisemblablement à la proximité de l'atome d'azote en position méso.

Dans ces recherches, on a obtenu et étudié les composés suivants : *p*-chlorophényl-5-acridine, poudre cristalline jaune infusible même à 270°, donnant un *chloroplatinate*, un *chromate*, un *picrate*, un *iodométhylate* et transformable par le brome en un *dérivé dibromé* en aiguilles jaunes fusibles à 176°. — La *p*-bromophényl-5-acridine, par l'action du brome, donne un *dérivé tribromé* fournissant un *bichromate* et un *picrate* fusibles respectivement à 210-215° et à 255° en se décomposant. — La phényl-5-acridine, traitée par le brome, se transforme aussi en un *dérivé tribromé* dont le *bichromate* fond à 175° en se décomposant et dont le *picrate* est en aiguilles jaunes fusibles à 214°.

A. HÉBERT.

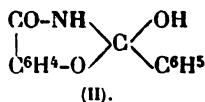
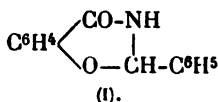
Benzoflavol (dioxy-2.8-phényl-5-diméthyl-3 : 7-acridine); A. E. DUNSTAN et L. CLEAVERLEY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1619-1626; 10.1907). — Suivant la méthode préconisée par Dunstan et Hewitt (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 240), les auteurs ont préparé la *dioxy-2.8-phényl-5-diméthyl-3.7-acridine* (*benzoflavol*) à partir de la benzoflavine et ils en décrivent les principaux sels. — Par benzoylation ou acétylation, le benzoflavol donne un *dérivé dibenzoylé* ou *diacétylé*; ce dernier, par méthylation, puis hydrolyse, fournit une base anhydre :



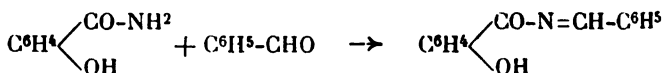
Les principaux corps étudiés sont : le *benzoflavol* aiguilles brun foncé, fusibles entre 255 et 260°; donnant un *sulfate* en aiguilles rouges à reflets verts; un *bichromate*, précipité jaunâtre infusible au-dessous de 250°; un *chloroplatinate*, substance cristalline rouge infusible au-dessous de 275°; un *picrate* en aiguilles brun-chocolat infusibles au-dessous de 270°; — le *diacétylbenzoflavol*, précipité jaune orangé fondant à 239-242° donnant un *bichromate* et un *chloroplatinate*; — le *dibenzoylbenzoflavol* précipité jaune pouvant fournir un *chromate*; — l'*anhydro-base*, signalée ci-dessus, qu'on n'a pu obtenir à l'état cristallisé, mais fournissant un *chromate* et un *chloroplatinate*.

A. HÉBERT.

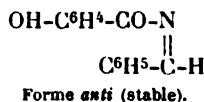
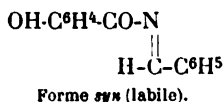
Phénylbenzométoxazone et ses dérivés; A. W. TITHERLEY (*Chem. Soc.*, t. **91**, p. 1419-1433; 8.1907). — D'après le travail de Mac Connan et Titherley (*Chem. Soc.*, t. **89**, p. 1318; 1906), les O- et N-acylsalicylamides sont labiles et mutuellement transformables par l'intermédiaire d'une phénylbenzo-métoxazone cyclique (I). La formule tautomérique alternative de la N-benzoylsalicylamide serait (II).



La première a été préparée par condensation de la salicylamide et de la benzaldéhyde au moyen d'alcool chlorhydrique (voir Keane et Nicholls, *Chem. Soc.*, t. **91**, p. 266; 1907). La relation entre la phénylbenzométoxazone et la N-benzoylsalicylamide est confirmée par le fait que le premier composé se transforme dans le dernier par oxydation ménagée. Quand on condense la salicylamide et la benzaldéhyde en présence d'acétate de sodium anhydre, il se fait de la benzylidènesalicylamide en même temps que de la phénylbenzométoxazone :

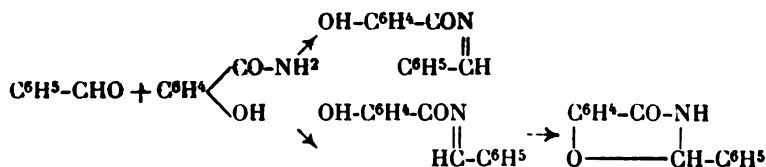


On obtient aussi une benzylidènesalicylamide isomérique par transformation de la phénylbenzométoxazone sous l'influence de la pyridine et des alcalis. Les deux isomères sont amorphes et possèdent les mêmes propriétés physiques; mais leur stabilité est très différente, celui produit par condensation étant stable et l'autre, dérivé de la phénylbenzométoxazone se transformant de nouveau dans ce composé par fusion. Les deux benzylidène-salicylamides sont vraisemblablement les isomères géométriques :



La production de phénylbenzométoxazone dans la condensation de la benzaldéhyde avec la salicylamide provient évidemment de la transformation de la *syn*-benzylidènesalicylamide d'abord for-

mée, le mécanisme de la réaction en présence d'acétate de sodium pouvant être représenté par le schéma :



La relation réversible qui existe entre la formule *syn* en chaîne ouverte et l'anneau métoxazonique confirme la théorie de Mac Connan et Titherley (*loc. cit.*) sur la tautomérie cyclique de la métoxazone et son application au groupe acylsalicylamidé.

La *syn-benzylidène-salicylamide* amorphe devient cristalline par ébullition avec l'alcool ou l'acide acétique et fond alors à 182°; en solution acétonique, elle donne une coloration violette avec le chlorure ferrique. L'*antibenzylidène-salicylamide* n'a pu être obtenue à l'état cristallin, mais elle présente une réaction analogue. Toutes deux donnent des sels de sodium et des dérivés benzoylés.

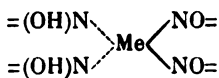
A. HÉBERT.

Relation entre la viscosité et la constitution chimique (1^{re} partie). — Viscosité des solutions de pyridine; A. E. DUNSTAN, B. T. THOLE et J. S. HUNT (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1728-1736; 10.1907). — Les auteurs ont appliqué la méthode et les résultats de Dunstan (*Bull. Soc. Chim.* (3), t. 34, p. 99 et 845) aux solutions de pyridine, d' α et de β -picoline et de lutidine-2.6 dans des solvants variés. La pyridine a été examinée en solutions aqueuse, benzénique et alcoolique, l' α et la β -picoline en solution aqueuse, la lutidine-2.6 en solution alcoolique. En solution aqueuse, ces bases donnent des courbes présentant des maxima, les discontinuités se trouvant aux points de concentration moléculaire simple. Ces maxima sont attribués à l'addition des éléments de l'eau à l'atome d'azote de la pyridine ou de ses homologues.

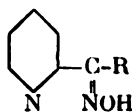
A. HÉBERT.

Sur les combinaisons complexes de l' α -benzoylpyridine-oxime; L. A. TSCHUGAEFF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 7-9; Proc.-verb. des séances; 1906, fasc. 1). — Dans ses travaux antérieurs sur les dioximines, l'auteur a développé cette idée que dans ces combinaisons, des quatre groupes NOH qui entrent dans deux molécules de dioxime, deux (ceux qui perdent

H) jouent le rôle d'acides et les deux autres le rôle de résidu basique ; les uns et les autres sont directement unis au métal (I) :



(I).



(II).

S'il en est ainsi, on peut espérer trouver d'autres groupes basiques par lesquels on pourrait remplacer l'un des groupes oximinés de la dioxime sans détruire la faculté de s'unir aux métaux du huitième groupe du système périodique. Pour le vérifier, l'auteur a pris les oximes des cétones pyridiques du type (II).

Si R est un radical aromatique, on observera comme on sait, pour de telles oximes des phénomènes de stéréo-isomérisie. On pourra donc encore vérifier une autre conclusion qui découle des observations faites par l'auteur sur la relation entre la configuration stéréochimique d'une oxime et sa propriété de former des complexes. L'expérience a justifié ces prévisions. On a choisi les deux oximes isomériques de la benzoylpyridine ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) récemment décrites par Tchitchibabine. Une seule oxime, celle qui fond à 152° , a donné des complexes qu'on prépare en sol. alcool.; l'auteur décrit ces comb. avec PdCl_2 (aig. jaunes), FeSO_4 (ppté rouge groseille), PtCl_4 (aig. jaunes) ; NiCl_2 ammon. fournit seulement une coloration rouge. Aucune de ces réactions ne s'obtient avec l'autre isomère de l'oxime α , fus. à 167° .

Jusqu'ici on a étudié les deux composés formés par l'oxime (F. 152°) avec Pd et Pt ; ils ont la composition des dioximines



Le composé palladique est en petites aiguilles brillantes jaune serin ; le comp. platinique a une teinte plus foncée. Tous deux sont difficilement sol. dans l'eau et l'alcool, plus sol. dans le chloroforme, surtout à l'ébullition ; ils sont très stables vis-à-vis des acides et des bases.

A. CORVISOY.

Sur le diphenyl-3-pyridylcarbinol ; A. E. TSCHITSCHIBABINE (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 526-528 ; 31.5.1907). — Ce comp. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}$ se forme par l'action de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ sur la benzoyl-3-pyridine en présence d'éther ; poudre crist. f. à 203° , très peu sol. dans les solvants ord., facil. sol. dans les ac. minéraux ét. Le *chlorhydrate* n'a pas pu être isolé, le *chloroplatinate* rouge orangé f. à $188-190^\circ$ avec décomp., le *picrate* est une masse résineuse qui fournit avec C_6H_6 des aig. renfermant une mol. de ce solvant. Ce carbinol se prête moins que le *p*-aminotriphénylcarbinol, et

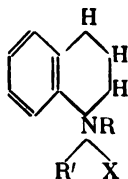
encore moins que le *p*-diméthylaminotriphénylcarbinol à la formation de mat. color. ; par contre, il donne avec SO^4H^2 conc. ou avec ZnCl^2 en sol. conc., faiblement chlorhydrique, une color. rouge foncé.

F. MARCH.

Coudensation de la γ -picoline avec l'o-nitrobenzaldéhyde ;
M. LOEWENSOHN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4860-4863 ; 7.12.1907). — En chauffant pendant 9 à 10 heures en tube scellé à 170-180° la γ -picoline avec de l'o-nitrobenzaldéhyde et du chlorure de zinc fraîchement fondu, on obtient l'o-nitro- γ -stilbazol, F. 98-100°, ins. dans l'eau, sol. dans l'alcool, l'éther, le benzène, etc. ; *chlorhydrate*, F. 191-192° ; *nitrate*, F. 95° ; *sulfate*, F. 110° ; les *sels doubles de Pt*, d'*Au*, de *Hg*, ainsi que le *picrate* ont été aussi préparés. L'o-amino- γ -stilbazol (par réduction avec HCl et Sn granulé) fond à 76°. *Chlorhydrate*, F. 205, aig. ; *sulfate*, F. 140° ; *sel double de Sn*, F. 155° ; de *Pt*, F. 238°. Chauffé en tube scellé à 150° pendant 3 à 4 heures avec HI fumant, l'o-nitro- γ -stilbazol se convertit en o-amino-dihydro- γ -stilbazol, aig. blanches F. 76°, ins. dans l'eau, sol. dans l'alcool, l'éther, CHCl^3 . *Chlorhydrate*, F. 247° ; *picrate*, F. au-dessus de 300°. L'o-amino- γ -stilbazol diazoté et copulé avec le β -naphtol donne un colorant rouge qui se fixe sur laine, soie et coton, c'est le *chlorhydrate du γ -stilbazol-o-azo- β -naphtol*. L'auteur décrit encore les colorants analogues obtenus avec l'acide β -naphtoldisulfonique (G) (rouge foncé), la résorcine (jaune et jaune brun), le nitronaphtol-1.4 (jaune foncé), l'acide β -naphtol-sulfonique (sel Schaeffer) (brun jaune), l' α -naphtol (jaune clair) et l'acide α -naphtolmonosulfonique (jaune).

F. REVERDIN.

L'activité optique des composés d'ammonium cycliques ;
F. BUCKNEY et H. O. JONES (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1821-1826 ; 11.1907). — Dans un grand nombre de cas, les composés du type NabcdX peuvent acquérir une activité optique due à l'atome d'azote asymétrique ; mais ce fait n'était pas bien établi dans le cas où l'atome d'azote fait partie d'un anneau. Précédemment, un des auteurs a démontré (*Bull. Soc. Chim.*, (3), t. 32, p. 837) que les composés substitués de pyridinium, de quinolénum et de tétrahydroquinolénum du type :



sont tous dépourvus de plan de symétrie et doivent être capables d'acquérir l'activité optique. On a étudié à ce point de vue plusieurs composés, sans pouvoir y démontrer l'activité optique. — On a examiné les dérivés suivants : *d*-camphresulfonate de méthylquinoléinium, de benzylquinoléinium ; *d*-bromocamphresulfonate d'allylkairolinium ; *d*-camphresulfonate et *d*-bromocamphresulfonate de benzylkairolinium ; *d*-camphresulfonate d'éthylkairolinium ; *d*-bromocamphresulfonate de *n*-propylkairolinium. Dans le cas seulement du *d*-bromocamphresulfonate d'allylkairolinium, on a pu mettre en évidence l'existence de l'activité optique, le sel formé de la *l*-base et du *d*-acide étant le moins soluble et présentant un pouvoir rotatoire $[M]_D = 198^\circ$ et le sel de la *d*-base et du *d*-acide possédant un pouvoir rotatoire $[M]_D = 343^\circ$. L'iodure n'a été obtenu qu'en petite quantité, mais il était certainement actif.

A. HÉBERT.

Recherches sur la morphine (3^e partie) ; F. H. LEES (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1408-1419 ; 8.1907). — Comme suite à de précédentes recherches (Schryver et Lees, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 24, p. 845, et t. 26, p. 727 ; Lees et Tutin, *Proc.*, 1906, t. 22, p. 253), l'auteur a montré que le chloromorphide et le bromomorphide donnent respectivement du chlorocodide et du bromocodide par méthylation. Le chlorocodide et le bromocodide sont simplement les codéines analogues ou les éthers méthyliques des morphides correspondants.

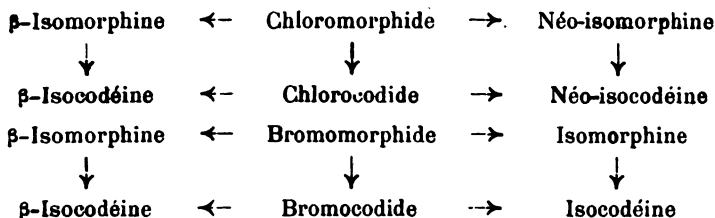
Par hydrolyse du chloromorphide, l'auteur a isolé, outre la β -isomorphine, un isomère nouveau de la morphine, déjà connu par son chlorhydrate de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -92^\circ,5$, obtenu par Schryver et Lees. Par méthylation, cette nouvelle base donne la soi-disant pseudo-codéine (Merck, *Bulletin* (3), t. 5, p. 777 ; Vongerichten et Muller, *ibid.*, t. 32, p. 535 ; Knorr et Hörlein, *D. ch. G.*, t. 39, p. 4409). — Le nom de pseudo-morphine appartenant à un produit d'oxydation bien connu de la morphine et dont la pseudo-codéine de Merck n'est aucunement l'éther méthylique ou la codéine analogue, l'auteur a dénommé le nouvel isomère de la morphine, *néo-isomorphine*, et son éther méthylique, *néo-isocodéine*.

La *néo-isomorphine* $C^{17}H^{19}O^3N$ cristallise de l'alcool en aiguilles prismatiques brillantes, contenant une molécule du solvant et fondant à 278° ; son *chlorhydrate* se dépose de l'alcool en cristaux anhydres, dont le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -79^\circ,1$ en solution aqueuse ; son *iodométhylate* forme des cristaux brillants, fusibles à 297° et de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -54^\circ,5$ dans l'eau. — La

néo-isocodéine $C^{18}H^{21}O^3N$ crist. en grands prismes incolores dans l'acétate d'éthyle, fondant à 181-182° et de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -96^{\circ},6$ dans l'alcool. — La β -isomorphine, par méthylation, donne de la β -isocodéine $C^{18}H^{21}O^3N$ qu'on n'a pu faire cristalliser ; l'**iodométhylate** se dépose de ses solutions aqueuses en cristaux tabulaires, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -145^{\circ},5$ dans l'eau et fondant à 215-216°.

La **base A**, fondant à 147°-147,5 et de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -205^{\circ}$ en solution chloroformique, obtenue précédemment par Lees et Tutin (*loc. cit.*) en même temps que l'isocodéine, fusible à 171-172°, par hydrolyse du bromocodide, et décrite comme une substance définie non dédoublable par recristallisation, est en réalité une combinaison moléculaire d'isocodéine et de β -isocodéine.

Les relations entre les dérivés halogénés de la morphine et de la codéine et les bases résultant de leur hydrolyse peuvent être représentées de la façon suivante :

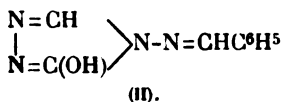
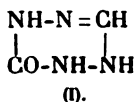


A. HÉBERT.

Indican (1^{re} partie); A. G. PERKIN et W. P. BLOXAM (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1715-1728; 10.1907). — Les auteurs ont constaté que le glucoside indoxyle contenu dans les feuilles d'*Indigofera Sumatrana* et d'*I. arrecta* est identique avec l'indican cristallisé extrait par Hoogewerff et ter Meulen de l'*Indigofera leptostachya* et du *Polygonum tinctorium* (*Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam*, t. 2, p. 520; 1900). En employant l'acétone comme solvant, on peut extraire rapidement de grandes quantités de glucoside de l'*I. Sumatrana* avec un rendement de 3 0/0 des feuilles séchées à l'air. Avec l'*I. arrecta*, cette extraction est gênée par la présence d'un sucre de formule $C^6H^{12}O^6$ qui constitue peut-être une modification de la quercite. L'indican, ainsi que l'ont établi les auteurs ci-dessus, possède la formule $C^{14}H^{17}O^6N$, cristallise dans l'eau avec $3H^2O$, mais son point de fusion est de 57-58°; chauffé à 100°, il donne une subst. anhydre

L'action de la méthylphénylhydrazine non sym. sur le chlorhydrate de di-*p*.-bromobenzhydrazide, en sol. benzénique, fournit le *méthylphénylamino-di-p-bromophénylpyrrodiazol*, prismes f. à 251° insol. dans l'éther et dans l'eau, $C^{21}H^{16}N^4Br^2$. Celui-ci sous l'action de l'ac. HI ne perd pas CH^3 mais se transforme en di-*p*.-bromophénylpyrrodiazol; on ne peut par contre méthyliser l'*anilinodiphénylpyrrodiazol* $C^{20}H^{16}N^4$, obtenu par l'action du chlorhydrate de dibenzhydrazide et de la phénylhydrazine en sol. alcool, à côté de triphényl-*v*-dihydrotétrazine (*combin.* avec NO^3Ag , ppté blanc) mais on isole un *iodométhylate* f. à 188°. Le *méthylphénylamino-diphénylpyrrodiazol* obtenu à partir de la méthylphénylhydrazine, f. à 174°.

La méthénylcarbohydrazine, à laquelle on a attribué la form. I, doit être également considérée comme un *oxy-3-amino-4-triazol-1.2.4*; elle fournit un *dér. benzylidénique*, aig. f. à 178° (II)



L'auteur montre de plus, au sujet de la constitution de la diurée (paraurazine) qui doit être considérée comme un amino-urazol, que la dibenzophénone- et la diacétophénone-paraurazines décrites par Purgotti et Vigano (*Gazz. chim. ital*, t. 31, p. 558) comme résultant de la condens. de 2 mol. de cétone avec une mol. de diurée, sont en réalité identiques au bisdiphénylaziméthylène et au bisméthylphénylaziméthylène $R^2-C=N-N=CR^2$. F. MARCH.

Une nouvelle matière colorante extraite du *Nyctanthes arbor tristis*; E. G. HILL et A. P. SIRKAR (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1501-1505; 9.1907). — Les fleurs de *Nyctanthes arbor tristis* donnent une teinture jaune soluble dans l'eau. En chauffant cet extrait aqueux avec l'acide chlorhydrique dilué, il se forme un précipité composé de flocons rouge brun, dont la plus grande partie est soluble dans l'alcool sans pouvoir y être cristallisée. Si on chauffe doucement la solution alcoolique avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, il se produit un dépôt rouge brillant et la solution perd de sa couleur.

Cette substance cristallise dans la pyridine ou la phénylhydrazine et possède la formule $C^{20}H^{27}O^4$; elle est légèrement acide, peu soluble dans la plupart des solvants, très soluble dans les alcalis. Elle forme un *dérivé acétylé* $C^{20}H^{26}O^4.C^2H^3O$, mais ne

contient aucun groupe méthoxylé; enfin elle ne donne ni de la phloroglucine, ni de la pyrocatechine par fusion avec la potasse.

Le précipité floconneux fournit un *dérivé bromé* $C^{20}H^{15}O^{18}Br^5$ qui donne du bromoforme par chauffage avec la potasse.

Les auteurs ont attribué le nom de *nyctanthine* à la subst. $C^{20}H^{27}O^4$ (formule incomp. avec la valence. A. HÉBERT.

Sur les acides humiques; A. J. van SCHERMBECK (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 517-525; 81.5.1907). — Après quelques critiques du travail de Malkomesius et Albert (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 36, p. 118; 1906) portant surtout sur le choix du brun de Cassel comme matière première et sur l'extraction incomplète des résines et des cires, l'auteur étudie l'analyse du complexe que l'on a jusqu'à présent désigné sous le nom d'acides humiques. La matière première acide est extraite à plusieurs reprises par l'al. bouillant suivant le procédé de Frésenius. Les *résines et cires* sont séparées et l'*acidité* peut être dosée dans la sol. très peu colorée par KOH N/10 et la phtaléine. Le résidu après distill. de l'al., est séché, broyé avec de l'eau, chauffé au B.-M. et additionné de KOH N/10 jusqu'à ce que la sol. reste neutre pendant une demi-heure; on sépare par centrifugation le résidu insol. que l'on chauffe avec la quantité équivalente de SO^4H^2 au B.-M. pendant une demi-heure; on filtre et on lave à fond le résidu. Les deux sol. sont réunies et agitées avec de l'éther jusqu'à ce qu'il se produise une sorte d'émulsion; on centrifuge et on siphonne la sol. claire des masses gélatineuses qui surnagent. La gelée, débarrassée de l'éther, évaporée, séchée à 150° , fournit SiO^2 presque pur qui forme avec l'eau un *colloïde*. Dans la sol., on détermine par pption avec SO^4Fe , les ac. organiques, *dér. de l'ac. gallique ou autres*, dont les sels ferreux sont insol. dans l'eau, puis par un nouveau titrage avec KOH N/10 la teneur en ac. formés par dédoublement de la matière première pendant le traitement au B.-M. Ce processus permet, selon l'auteur, de montrer clairement que les soi-disant ac. humiques ne sont autre chose que la somme des cires, résines, colloïde minéral et dér. des matières tannantes qui sont pptés par des électrolytes et qui absorbent dans leur coagulum d'autant plus d'électrolyte que la sol. est plus étendue.

En collab. avec P. Melchior, l'auteur a appliqué cette méthode d'analyse à l'étude d'un échantillon de tourbe sèche. Au point de vue de l'acidité d'une terre, il conclut que le procédé le plus simple pour déterminer l'acidité nuisible aux racines, consiste à faire une extraction par l'eau en ayant soin d'exprimer le résidu

et de doser la teneur en eau de la terre. S'il s'agit d'améliorer une terre, il convient de l'épuiser par l'alc. bouill., distiller l'alc., reprendre par l'eau, diviser la sol. en deux parties égales, doser l'acidité *a* de la première, puis celle *b* de la seconde après avoir laissé ppter les cires et résines. L'acidité correspondant aux résines est obtenue par différence.

P. MARCH.

CHIMIE ANALYTIQUE

Nouvelle réaction pour la recherche de traces d'humidité ;
W. BILTZ (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2182 à 2184 ; 1907). — L'iodure de plomb et de potassium, sel à peu près incolore, jaunit au contact de l'eau, par suite de la mise en liberté d'iodure de plomb. Aussi peut-il être employé comme réactif très sensible de l'eau, soit à l'état pulvérulent, soit mieux encore à l'état de subdivision dans le papier.

Pour préparer le papier réactif, on traite 4 gr. de nitrate de plomb dissous dans 15 cc. d'eau par une solution chaude de 15 gr. d'iodure de potassium dans 15 cc. d'eau. Le précipité, essoré après refroidissement du mélange, est dissous dans 15 à 20 cc. d'acétone sèche ; avec cette dissolution, on humecte du papier séché à 100-110° et l'on évapore l'acétone dans un courant d'air sec.

Des expériences faites sur de l'air à teneur connue en humidité ont montré que la vapeur d'eau, à la faible tension de 0^{mm},3, donne déjà une coloration très vive.

De l'alcool absolu, qui ne colorait pas le sulfate de cuivre anhydre, après une heure de contact, et de l'alcool bouilli pendant quatre heures sur la chaux vive et distillé ont immédiatement jauni le papier réactif, tandis que de l'alcool déshydraté par le réactif pulvérulent, puis filtré, n'a plus donné de réaction jaune.

H. COPAUX.

Recherches sur un procédé de dosage volumétrique du magnésium ;
L. ROSENTHALER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 714 à 716 ; 1907). — Le magnésium est précipité à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, dans lequel l'on dose iodométriquement l'acide arsénique. Résultats précis.

H. COPAUX.

Sur le dosage de la magnésie dans les magnésites ; J. MAYR-HOFER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 592-593 ; 3.1908). — La solution indiquée par Pozzi-Escot (*Ann. Chim. anal. appl.*, t. 7), pour précipiter la magnésie des magnésites, renferme une quantité insuffisante d'acide citrique et de sels ammoniacaux. Pour 0^{sr},2 de magnésite, l'auteur ajoute : 5 cmc. SO⁴H³ concentré ; 100 cmc. d'une solution citrique renfermant, par litre, 100 gr. d'acide citrique et 333 cmc. d'ammoniaque (D = 0^{sr},91) ; 20 cmc. d'une solution à 10 0/0 de phosphate de soude et 15 cmc. d'ammoniaque concentrée.

P. CARRÉ.

Sur l'analyse du peroxyde de baryum ; A. CHWALA (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 589-592 ; 3.1908). — Examen critique des différentes méthodes proposées pour le dosage du peroxyde de baryum. L'auteur trouve que les seules méthodes donnant des résultats exacts sont la mesure de l'oxygène mis en liberté, et le dosage à l'iode modifié comme suit : 0^{sr},1 de BaO² sont introduits dans une fiole d'Erlenmeyer avec 200 cmc. H²O, on ajoute 100 ou 150 cmc. d'une solution de ferricyanure de K (à 65^{sr},9 par litre), et on porte à l'ébullition pendant 1 à 2 min., de façon à chasser tout l'oxygène dégagé ($\text{BaO}^2 + \text{Fe}^2\text{Cy}^{12}\text{K}^6 = \text{Fe}^2\text{Cy}^{12}\text{K}^6\text{Ba} + \text{O}^2$). On ajoute ensuite 5 cc. HCl (D = 1^{sr},15), 1^{sr},3 à 1^{sr},5 SO⁴Zn + 7H²O et 2 à 3 gr. de KI ; on chauffe pendant 1 h. 1/2 à 40-45°, on neutralise la majeure partie de l'acide et on titre à l'hyposulfite, l'iode mis en liberté par l'excès de ferricyanure ($\text{Fe}^2\text{Cy}^{12}\text{K}^6 + 2\text{KI} = 2\text{FeCy}^6\text{K}^4 + \text{I}^2$).

P. CARRÉ.

Un appareil perfectionné pour le dosage rapide des sulfates et des sels de baryum ; W. R. LANG et Th. B. ALLEN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1370-1373 ; 8.1907). — N. Tarugi et G. Bianchi ont décrit (*Gazz. chim. ital.*, t. 36, p. 347) un appareil pour la détermination rapide des sulfates et des sels de baryum par une méthode volumétrique basée sur la clarification rapide de solutions troubles dans des tubes d'étroit calibre. Les auteurs ont simplifié leur appareil qui était assez compliqué. La solution contenant le sulfate de baryum précipité est mise dans un flacon conique qu'on peut chauffer ; on l'oblige, par une pression de l'air provoquée à la main, à passer en partie dans un tube étroit au-dessus du robinet d'un entonnoir où elle se clarifie rapidement quand le terme de la réaction approche. On ajoute alors une goutte du réactif précipitant et, si celui-ci détermine encore un trouble, on ouvre le robinet pour mélanger de nouveau le liquide

et on recommence l'opération jusqu'à ce que le réactif précipitant ne détermine plus l'apparition de précipité. La quantité du réactif précipitant, qui a été préparé à une teneur donnée, indique la quantité de sulfate ou de sel de baryum renfermée dans l'essai.

Les auteurs ont effectué des expériences avec des solutions sulfuriques de concentrations variées, avec les sulfates de cuivre et de nickel, avec des pyrites de fer, en dosant comparativement l'acide sulfurique par le procédé gravimétrique ordinaire. Les erreurs du nouveau procédé sont comprises entre 0.1 et 1 0/0, mais elles peuvent être réduites en effectuant pour le même essai plusieurs opérations dont on prend la moyenne. A. HÉBERT.

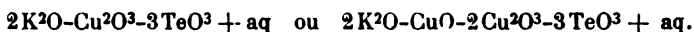
Réaction des sels de praséodyme et de néodyme à la perle de borax et de sel de phosphore ; MILBAUER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 657 à 658 ; 1907). — Pour une forte proportion de l'élément, la perle de néodyme est violette à froid, incolore à chaud ; celle de praséodyme, verte à froid, incolore à chaud.

H. COPAUX.

Sur la séparation du tellure et des métaux lourds et sur la formation de l'acide cuprique ; B. BRAUNER et B. KUZMA (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3362 à 3372 ; 1907). — On sait que l'acide tellureux, mélangé de métaux lourds et dissous dans HCl, entraîne une dose notable de ces métaux à l'état de sulfures, lorsqu'on le précipite par l'acide sulfureux. C'est en cela que consiste l'une des principales difficultés de l'analyse de Te. Les auteurs ont vaincu cette difficulté en faisant passer Te à l'état de TeO^3 et en éliminant les métaux lourds par H^3S . Le tellure impur est dissous dans NO^3H . La dissolution étant évaporée à sec, on dissout le résidu dans KOH à 20 0/0 et l'on ajoute peu à peu 4 à 6 gr. de $(\text{NH}^4)^2\text{S}^2\text{O}^8$. On détruit l'excès de persulfate par ébullition, on acidule par SO^4H^2 et l'on précipite par H^3S sous pression. L'excès de H^3S dissous dans le liquide est expulsé à froid par un courant de CO^2 et le sulfure métallique est recueilli. Il reste à réduire TeO^3 par ébullition avec HCl, à précipiter Te par SO^2 dans une fiole à pression et à le recueillir sur un creuset de Gooch.

La formation, ordinairement très capricieuse de l'acide cuprique, a lieu avec régularité lorsqu'on oxyde TeO^2 par le persulfate en présence de Cu ; il semble que l'acide cuprique n'acquière de stabilité que par union avec un autre radical acide. Ce qu'on recueille ici consiste en un précipité rouge sombre ou violacé, cristallisé finement, aisément décomposable, dégageant Cl avec

HCl, et de composition inconstante. Deux combinaisons semblent probables,

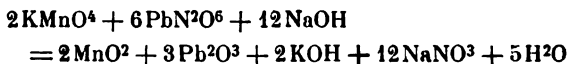


Le sel de l'acide tellurocuprique a pu être obtenu encore par oxydation électrolytique de TeO_3 en liqueur alcaline, sur une anode de Cu. Avec une anode d'Ag, on obtient des combinaisons d'acide tellurique et d'Ag trivalent, exemples de K et dont les analyses ne sont pas indiquées.

H. COPAUX.

Dosage volumétrique du plomb ; BOLLENBACH (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 582 à 588 ; 1907). — Haswell a proposé de titrer les sels de plomb comme on titre les sels de manganèse, c'est-à-dire par le permanganate, en liqueur neutralisée par l'oxyde de zinc.

Les résultats ainsi obtenus ne sont pas bons ; ils ne sont pas très concordants non plus, si l'on verse le permanganate dans une dissolution alcaline de sels de plomb. Ils deviennent très satisfaisants, au contraire, si la liqueur plombique est versée dans le permanganate alcalin :



L'étalonnage du permanganate doit être fait sur un sel de plomb et non pas sur le fer métallique ou sur l'acide oxalique. A cette fin, on prépare deux solutions, l'une à 3^{es}, 2 de permanganate, l'autre à 16^{es}, 5495 de nitrate de plomb dans 1 litre d'eau. 20 cc. de la première sont dilués de 300 à 400 cc. d'eau chaude, additionnés de 5 cc. de soude caustique binormale et décolorés exactement par la liqueur plombique contenue dans une burette. Le précipité de peroxyde vivement agité se rassemble bien, surtout si l'on ajoute au début quelques grammes de sulfate de baryte pur.

Pour doser le plomb dans un de ses composés, on l'amène en solution alcaline à un volume déterminé, on verse une partie aliquote du liquide dans un excès de permanganate et l'on détermine l'excès de permanganate par addition de nitrate de plomb titré.

H. COPAUX.

Remarques sur le dosage volumétrique du bismuth ; EHRENFELD (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 710 à 711 ; 1907). — L'auteur communique, à propos d'une étude de Moser sur le même sujet (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 1405 ; 1907), les résultats très médiocres qu'il a obtenus en dosant le bismuth par le phosphate de soude.

Le métal était précipité par un excès de phosphate et l'excès déterminé, dans la solution filtrée, par une liqueur d'urane, en présence de cochenille ou à la touche de ferricyanure. Les erreurs s'élèvent à 20 0/0 au moins de la quantité de Bi_2O_3 dosée.

H. COPAUX.

Notice sur le dosage iodométrique du mercure ; RUPP (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3276-3277 ; 1907). — L'auteur dose Hg en le précipitant par la formaldéhyde. Il a constaté que la réduction est facile et se fait à froid, si, par addition de KI, le mercure a été transformé d'abord en iodomercurate, mais il insiste sur la nécessité d'agiter vivement pendant une ou deux minutes avant d'aciduler et de titrer Hg métallique par addition d'iode. A défaut de cette précaution, une partie de Hg se redissout et ne réagit plus sur l'iode.

H. COPAUX.

Dosage iodométrique des chlorates ; LUTHER et RUTTER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 521 à 522 ; 1907). — La réduction des chlorates par les iodures en solution acide est lente et incomplète et donne des résultats douteux, lorsqu'on l'applique au dosage des chlorates. Mais, en présence de sels de vanadyle, la réaction s'accélère considérablement et devient quantitative.

On mélange le chlorate pesé avec de l'iodure de potassium, de l'acide sulfurique et une petite quantité de sulfate vanadeux VdSO_4 , puis on chauffe à 100° pendant un quart d'heure, soit dans un tube scellé, soit dans un flacon solidement bouché. Après refroidissement, on dilue à un volume déterminé et, sur une partie aliquote, on titre à l'hyposulfite l'iode déplacé.

H. COPAUX.

Etude sur la méthode de Trillat et Turchet pour la recherche de l'ammoniaque dans les eaux ; A. CORSINI (*Giornal d. Real. Soc. Ital. di. Igien*, 1906). — L'auteur a répété et contrôlé avec soin les expériences publiées par MM. Trillat et Turchet sur une méthode de recherche de NH_3 dans les eaux, basée sur la propriété que possède l'iodure d'azote naissant de communiquer à l'eau une coloration noire caractéristique. Il fait observer que ses résultats sont à peu près identiques à ceux qui ont été rapportés par MM. Trillat et Turchet ; il a trouvé que la limite de la sensibilité de la méthode variait entre 1,75 et 2 pour 500.000. M. Corsini conseille le mode opératoire suivant : on ajoute à 15 à 20 cc. de l'eau à examiner 3 à 4 de gouttes KI en solution au 1/10, on agite et on laisse tomber successivement 3 gouttes d'eau de

Javel ; on a soin d'observer l'eau après la chute de chaque goutte. En présence de NH_3 il se forme un petit nuage noir qu'on ne peut confondre avec la légère teinte jaune provenant de la mise en liberté d'une petite quantité d'iode.

Comme conclusion, l'auteur qui a expérimenté sur un grand nombre de cas, recommande l'emploi de la méthode Trillat et Turchet pour la recherche de l'ammoniaque dans les eaux pour les deux raisons suivantes : 1° Parce qu'elle est plus sensible que le procédé Nessler en présence de certains corps qui gênent cette réaction : 2° parce qu'elle utilise des substances qu'on trouve dans tous les laboratoires (KI et eau de Javel) tandis que le réactif de Nessler est d'une préparation compliquée et se décompose avec le temps.

V. AUGER.

Sur la détermination de la dureté et de l'acide carbonique dans les eaux ; H. NOLL (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 640-641 ; 4.1908). — Pour doser l'acide carbonique qui se trouve dans les eaux à l'état de carbonate et de bicarbonate, Lunge (*Chem. tech. Untersuchungsmethoden*, t. 1, 839) fait un dosage acidimétrique en présence de méthylorange, avant et après ébullition. L'auteur critique cette méthode et trouve qu'elle ne peut donner de résultats très précis par suite de la faible solubilité des carbonates de calcium et de magnésium. Les résultats obtenus pour la dureté temporaire deviennent très inexacts lorsque l'eau est chargée de bicarbonate de fer. Des remarques analogues sont faites à propos de la méthode de dosage indiquée par Pettenkofer (*Zeit. Unters. Nahr. u. Genussm.*, p. 134 ; 1902). Lorsqu'on emploie ces méthodes il faut avoir soin de faire les corrections indiquées par les expériences de contrôle.

P. CARRÉ.

Mesure de la conductibilité électrique pour le contrôle des eaux ; PODA (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 777-780 ; 4.1908). — Différents auteurs ont déjà montré que la mesure de la conductibilité électrique d'une eau, permet de se rendre compte de la teneur de cette eau en substances minérales. L'application de cette méthode à l'étude de l'eau des fleuves permet de constater que pendant la saison des pluies cette eau est moins riche en matières minérales que pendant la saison sèche. L'eau de puits indique une composition sensiblement constante. Ces résultats sont en accord avec l'analyse chimique.

P. CARRÉ.

Sur le dosage des matières organiques dans l'eau de mer et dans les eaux chlorurées ; Di DONNA (*Zeit. anal. Ch.*, t. 45, p. 516 à 520 ; 1907). — Le dosage des substances organiques par le permanganate en liqueur sulfurique donne des résultats beaucoup trop forts avec les eaux chlorurées, dont l'acide chlorhydrique agit comme réducteur. Il faut d'abord précipiter le chlore par le sulfate d'argent, puis, sans filtrer, achever l'opération suivant le procédé ordinaire.

H. COPAUX.

L'analyse élémentaire par le procédé de Carrasco-Plancher ; LENZ (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 557 à 565 ; 1907). — Le procédé Carrasco-Plancher consiste à brûler une substance organique dans un courant d'oxygène, en faisant passer les vapeurs sur une spirale de platine iridié chauffée électriquement.

Plusieurs analyses faites par l'auteur sur l'acide salicylique lui ont donné des résultats très discordants, — jusqu'à 3 0/0 d'écart sur le carbone et 2 0/0 sur l'hydrogène.

H. COPAUX.

Emploi du palladium comme catalyseur en analyse élémentaire ; JACOBSEN et LANDESEN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3217-3225 ; 1907). — Des analyses de corps hydrocarbonés ont été faites par combustion en présence d'amianté palladié, suivant un mode opératoire analogue à celui de Dennstedt. Elles ont donné d'excellents résultats, même avec des substances azotées et sulfurées.

H. COPAUX.

Détermination quantitative des groupes méthyléniques faiblement liés ; VOTOCEK et VESELY (*D. ch. G.*, t. 40, p. 410-414 ; 1907). — La formaldéhyde, en liqueur chlorhydrique ou sulfurique concentrée, donne avec une solution acétique de carbazol un produit de condensation blanc, insoluble dans tous les solvants organiques. Les auteurs ont cherché à généraliser cette réaction pour d'autres composés méthyléniques et ils ont observé les deux règles suivantes : 1° les groupes méthyléniques liés à l'oxygène ne résistent à la séparation que s'ils appartiennent à un noyau aromatique à 5 chaînons ; 2° les groupes méthyléniques attachés à l'azote sont toujours faiblement liés aussi bien dans la série grasse que dans la série aromatique.

On trouvera dans le mémoire le détail des substances essayées et de leur réaction, positive ou négative.

H. COPAUX.

Quelles sont les substances qui renferment une liaison simple, carbone-azote, pouvant être facilement rompue; **E. MOHR** (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 549-555; 14.6.1907). — Au sujet de l'hydrolyse de la coaicéine, **J. Braun** et **A. Steindorff** (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 36, p. 1155; 1906) se sont demandé si la liaison carbone-azote dans les groupements $C=C-N$ ou $X=C-N$ pouvait toujours ou seulement dans quelques cas particuliers être aussi facilement rompue. L'auteur cite un grand nombre d'exemples de ce facile dédoublement du groupement $C=C-N$; par contre, dans certains cas, celui de l'aniline par ex., la liaison est très solide. Il existe de plus des comp. intermédiaires et l'on sait que les amides, par ex., sont plus ou moins facilement saponifiables.

F. MARCH.

Etude du réactif phloroglucine-acide chlorhydrique; K. ROBERT (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 711 à 714; 1907). — Le mélange de phloroglucine et d'acide chlorhydrique développe une coloration rouge avec les huiles essentielles qui renferment le groupe allyle dans leur structure ou dans la structure de leurs composants — et avec celles-là seulement. Ce réactif se présente donc comme l'analogue du pyrrol, qui révèle dans les huiles essentielles la présence du radical allylphénylique $C^6H^5-C^3H^5$.

H. COPAUX.

Sur la réaction du gaïac dans la recherche du sang; BOL-LAND (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 621 à 644; 1907). — L'hémoglobine donne avec la teinture de gaïac et l'essence de térébenthine insolée une coloration bleue qui sert à l'identification des taches de sang. Mais, à la suite de minutieux essais, l'auteur a constaté que certains composés organiques ferreux donnent la même réaction que l'hémoglobine. Aussi prend-il soin d'éliminer d'abord le fer en procédant de la manière suivante : L'échantillon suspect est humecté de 1 cc. d'ammoniaque et abandonné à la température ordinaire, pendant 24 ou 48 heures, jusqu'à disparition de l'alcali. On ajoute 3 à 4 cc. d'eau, on filtre au bout de quelques heures et l'on concentre fortement au bain-marie. Le liquide est enfin additionné de 0^{cc},15 d'une solution alcoolique à 0.5 0/0 d'acide gaïaconique et de 1 cc. d'essence de térébenthine oxydée. Jusqu'à la teneur de 0^{gr},0007 d'hémoglobine, la réaction est positive.

H. COPAUX.

Plusieurs analyses de lait condensé; F. J. LLOYD (*Chem. News*, t. 96, p. 225; 11.1907).

Emploi de l'acide picrolonique (dinitrophénylméthylpyrazolone) pour le dosage de quelques alcaloïdes; MATTHES et RAMMSTEDT (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 565 à 574; 1907). — Les auteurs précipitent des poids déterminés de sels de codéine, de stypticine, de morphine par l'acide picrolonique de Knorr, recueillent le précipité sur un creuset de Gooch et le pèsent, après dessiccation à 110°. Ils constatent que, pour un même alcaloïde, les poids des divers précipités sont exactement proportionnels aux poids de substances dissoutes et considèrent la méthode comme très recommandable pour l'analyse comparative des médicaments narcotiques.

H. COPAUX.

CHIMIE INDUSTRIELLE

Matière réfractaire semblable à la porcelaine et exempte de silice libre; HEINECKE (*Zeit. f. angew. Chim.*, t. 21, p. 687; 4.1908). — L'auteur propose de fabriquer les appareils réfractaires pour laboratoire, avec un mélange intime d'argile pure et de magnésie. Le point de fusion de ce mélange est plus élevé que celui du platine.

P. CARRÉ.

Recherches sur les exhausteurs D. T. S.; SCHULZE-PILLOT (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 492-494; 3.1908). — L'auteur répond aux critiques adressées par Lindner (*Bull.* (4), t. 4, p. 384; 1908) aux exhausteurs D. T. S. Il fait remarquer que les mesures de Lindner n'ont pas été effectuées dans les conditions de marche normale de ces appareils, et maintient les avantages qu'il leur a déjà reconnus.

P. CARRÉ.

Sur la nitration de la cellulose; B. RASSOW et WALDEMAR v. BONGÉ (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 732-737; 4.1908). — Étude de la nitration de la cellulose par des mélanges en proportions variables d'acides azotique et sulfurique anhydres.

Il ne se produit sensiblement pas de dérivés nitrés pour un mélange de 10 p. SO^4H^2 avec 1 p. NO^3H ; avec $7\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{NO}^3\text{H}$ le produit obtenu renferme 3,16 0/0 de N; traité par le réactif de Lunge (mélange d'acétone et d'éthylate de Na), il laisse 37.79 0/0 de cellulose inattaquée. La teneur en azote s'élève en même temps

que la proportion de NO^3H et atteint 13,48 0/0 pour un mélange parties égales de NO^3H et SO^4H^2 ; on ne trouve plus de cellulose inattaquée. Pour le mélange $\text{SO}^4\text{H}^2 + 3\text{NO}^3\text{H}$, la teneur en azote s'abaisse jusqu'à 11.93 0/0; elle remonte à 12.93 pour $\text{SO}^4\text{H}^2 - 9\text{NO}^3\text{H}$, et diminue de nouveau jusqu'à 10.98 lorsqu'on emploie NO^3H pur. La nitrocellulose obtenue avec l'acide nitrique pur est visqueuse et difficile à laver; après le lavage elle devient dure et cassante.

La solubilité dans le mélange éther-alcool (3 : 1) des nitrocelluloses préparées avec des acides anhydres est généralement faible; elle est maxima (4.94 0/0) pour le produit préparé avec le mélange $\text{SO}^4\text{H}^2 + 8\text{NO}^3\text{H}$. Contrairement à l'opinion admise jusqu'à présent, la nitrocellulose se dissout dans la liqueur de Schweizer.

P. CARRÉ.

Sur les cuves d'indigo au sulfate ferreux; A. BINZ et Th. MARX (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 529-532; 3.1908) — Lorsqu'on prépare une cuve d'indigo au moyen du sulfate ferreux et de la chaux, on constate toujours une perte notable d'indigo; les nombreux essais effectués par les auteurs avec des proportions très différentes d'indigo, de sulfate ferreux et de chaux, et un temps de contact variable, ont donné des rendements compris entre 45 et 68 0/0 en indigo dissous. Cette perte d'indigo provient : de ce que les boues d'oxyde ferrique formé extraient l'indigo de sa solution; de ce qu'une partie de l'indigo est détruit par le sulfate ferreux, et aussi de ce qu'il reste dans ces boues des particules d'indigo non dissous. Une partie de l'indigo resté dans les boues ferreuses peut se retirer par un traitement à l'hydrogène sulfuré, ou par une solution d'acétate de Ca, à la température de 95°; mais ces procédés ne constituent pas un mode de préparation pratique des cuves d'indigo.

Le rendement en indigo dissous est plus élevé lorsqu'on remplace la chaux par la soude. Il atteint 83-84 0/0 lorsqu'on emploie 6 parties d'oxyde ferreux et 8 parties de soude libre pour 1 partie d'indigo. La cuve sodique obtenue peut se transformer en cuve à la chaux, par addition d'acétate de calcium, mais le rendement se trouve un peu diminué.

P. CARRÉ.

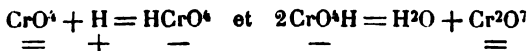
CHIMIE GÉNÉRALE

Sur l'équilibre entre les phases liquide et cristalline; P. N. PAVLOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 319-327; 1906, fasc. 2). — L'auteur a démontré précédemment que le potentiel thermodynamique total d'un cristal est vectoriel et que les faces d'un cristal, différentes au point de vue cristallographique, possèdent des potentiels de valeurs différentes. Partant de ce point de vue, il examine l'équilibre entre un cristal et le milieu liquide, et il montre que les lois qui régissent la répartition de la substance entre les phases liquide et cristalline sont analogues aux lois de la répartition dans un système à deux phases formé d'un liquide et de sa vapeur. Le caractère mathématique du mémoire ne se prête pas à un résumé.

A. CORVISY.

Relations d'équilibre des chromates en solution; M. S. SHERILL (*Am. chem. Soc.*, t. 39, p. 1641-1675; 12.07). — D'après les expériences de M. F. M. Eaton sur les points de congélation des solutions diluées d'acide chromique et de bichromate de potassium, de MM. Alden Merrill et D. E. Russ sur l'hydrolyse du chromate d'ammonium, de M. D. E. Russ sur la solubilité du chromate et du bichromate d'argent, on est conduit aux conclusions suivantes :

L'ion hydrochromate joue un rôle important dans ces équilibres, les réactions principales en jeu étant celles-ci :



Les quantités relatives de chromate, d'hydrochromate et de bichromate en présence dépendent de la composition du mélange, de sa concentration et des constantes d'équilibre correspondant aux deux réactions.

Les déterminations cryoscopiques indiquent l'existence d'ions hydrochromates en quantité appréciable; les constantes d'équilibre pour la 2^e réaction sont respectivement 61 et 27 pour le bichromate de potassium et l'acide chromique.

L'étude de l'hydrolyse conduit aux valeurs suivantes des constantes d'ionisation : à 18°, $5,7 \times 10^{-7}$ et $6,2 \times 10^{-7}$ suivant la

méthode employée (conductibilité électrique ou méthode chimique); à 25°, $7,4 \times 10^{-7}$.

Le produit de solubilité pour le chromate d'argent est 9×10^{-12} , la concentration de l'ion Ag correspondant dans la solution aqueuse saturée étant $2,5 \times 10^{-4}$ mol. par litre.

L'ion hydrochromate est un des constituants importants des solutions de chromate. Dans une solution de bichromate de potassium à 0,1 mol., 15 0/0 du sel existent à l'état d'hydrochromate et 85 0/0 à l'état de bichromate; dans une solution à 0,01 mol., 45 0/0 existent sous le premier état.

O. BOUDOUARD.

Perméabilité du collodion, de la peau des batteurs d'or, du parchemin et de la porcelaine; S. L. BIGELOW (*Am. chem. Soc.*, t. 39, p. 1675-1692; 12.07). — Expériences comparatives faites sur le passage d'un liquide à travers différentes membranes en fonction de la pression et de la température; comme unité, l'auteur a pris le nombre de mmc. traversant un cmq. de membrane en une minute.

La température restant constante, la perméabilité augmente avec la pression; la pression restant constante, la perméabilité augmente avec la température. On trouvera au mémoire original de nombreux résultats numériques.

Le passage des liquides à travers les interstices moléculaires suit les mêmes lois que le passage des liquides à travers les tubes capillaires.

O. BOUDOUARD.

L'état colloïdal comme propriété générale de la matière; P. I. VEIMARN (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 263-280; Proc.-verb. des séances, 1906, fasc. 2). — L'auteur, qui avait déjà décrit la préparation de BaSO_4 colloïdal (*Bull.* (4), t. 2, p. 1244), a obtenu un grand nombre d'autres substances à l'état colloïdal plus ou moins stable :

Sulfates de Pb, Ba, Sr et Ca; arsénites de Co, Ni, Mn, Pb, Ba, Sr, Ca, Cd, Zn, Mg, Ag et Cu; phosphates de Co, Ni, Mn, Pb, Ba, Sr, Ca, Cd, Zn, Mg et Cu; carbonates de Co, Ni, Mn, Pb, Ba, Sr, Ca, Cd, Zn, Mg, Ag et Cu; chlorures, bromures et iodures de Pb et Ag (les sol. colloïdales se troublent rapidement). Sulfures de Mn, Cd, Zn et Cu; arsénates de Co, Ni, Mn, Ba, Sr, Ca, Cd, Zn et Cu; chromates de Ba, Sr, Zn et Cu.

Pour réaliser les doubles décompositions donnant naissance à ces produits, on a employé les sol. de : $\text{Ba}(\text{CNS})^2$, MnSO_4 , CoSO_4 , NiSO_4 , CdSO_4 , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, BaCl_2 , CuCl_2 , AgNO_3 ,

Na^2HPO_4 , Na^2HAsO_4 , $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$, Cs^2SO_4 , $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$, BaI_2 , CaI_2 , ZnCl_2 , ZnBr_2 , MgCrO_4 , K^2CO_3 , Na^2S , AuCl_3 , le formiate de K, les azotates et chlorates des métaux lourds, etc. D'ailleurs, beaucoup de sulfures métalliques avaient déjà été obtenus à l'état colloïdal.

Par de nombreuses expériences et par l'examen des faits déjà connus, l'auteur montre qu'à mesure que l'on augmente la concentration des solutions, la tendance du produit de la double décomposition à prendre l'état cristallin diminue; quand la conc. est faible et que la quant. de matière qui se forme dans l'unité de vol. est peu considérable, on obtient en général des cristaux volumineux et bien formés; à mesure que la conc. augmente, les cristaux deviennent plus petits; pour une certaine conc., la substance formée ne peut se séparer qu'à l'état amorphe, et pour une conc. plus grande encore on n'obtient plus qu'un hydrogel colloïdal.

L'auteur croit pouvoir exprimer les propositions suivantes : 1° En augmentant la résistance aux forces qui agissent pour donner à la matière la forme cristalline (cette résistance augmente avec la conc., avec la viscosité, etc.), on peut obtenir un corps à l'état colloïdal; réciproquement, en diminuant cette résistance, un corps peut se séparer à l'état cristallisé; 2° Les formes colloïdale, amorphe et cristalline paraissent aussi générales pour la matière que les trois états d'aggrégation; ceux-ci sont atteints avec plus ou moins de facilité avec les diverses substances; de même, les variétés colloïdale, amorphe et cristalline s'obtiennent plus ou moins facilement suivant la nature de la substance. Ces recherches sont continuées.

A. CORVISY.

Sur le chlorure de sodium colloïdal; C. PAAL et G. KÜHN (*D. ch. G.*, t. 41, p. 51-57; 18.1.1908). — Voir aussi *Bull.*, 3^e série, t. 36, p. 1366. Lorsqu'on chauffe quelque temps une sol. benzénique d'éther malonique sodé avec un produit organique chloré, il se fait, en même temps que le dérivé organique résultant normalement de la réaction, du chlorure de sodium qui, au lieu de se ppter, demeure en sol. colloïdale. Par addition d'éther de pétrole, il se fait une pptation d'une substance renfermant, en même temps que de la matière organique, une proportion variable de NaCl , d'autant plus considérable que la réaction entre l'éther sodé et le dérivé chloré s'est faite plus nettement. Ces substances peuvent aussi se faire directement, si la réaction s'est accomplie au sein de l'éther de pétrole au lieu de benzène. La liq. filtrée se montre toujours exempte de NaCl . Les pptés sont des floccs du

des dépôts finement granuleux, dont la teinte varie du bleu au jaune ou orangé. Fraîchement pptés, ils se redissolvent sans altération dans le benzène en donnant une sol. colloïdale; mais c'est là un état toujours instable; l'agitation, la dessiccation, le contact avec des traces d'humidité, etc., déterminent la coagulation avec formation de masses gélatineuses constituées essentiellement par NaCl, souillé d'un peu de matières organiques, mais, en tous cas, devenu insol. dans C^6H^6 . Les produits chlorés dont s'est servi l'auteur sont le chlorure d'acétyle, l'ac. chloracétique, la chloracétone, le chlorure de phénacyle, le chlorure de sulfuryle.

L. BOURGEOIS.

Sur le bromure et l'iodure de sodium colloïdaux; C. PAAL et G. KÜHN (*D. ch. G.*, t. 41, p. 58-61; 18.1.1908). — Voir le mémoire précédent. On obtient de même par l'éther malonique sodé et l'ac. bromacétique, ou la bromacétophénone, des produits analogues renfermant NaBr à l'état colloïdal et sol. dans C^6H^6 ; ils sont plus coagulables que les produits à base de NaCl. De même avec l'iode, l'iodure d'éthyle ou l'éther β -iodopropionique, on a des produits semblables à base de NaI, mais encore moins stables.

L. BOURGEOIS.

La détermination électrométrique de l'hydrolyse des sels; H. G. DENHAM (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 41-63; 1.1908). — Les expériences de l'auteur peuvent être résumées comme suit: ses recherches ont montré que l'électrode hydrogène peut être employée pour déterminer l'hydrolyse de solutions salines, même quand la concentration de l'ion hydrogène tombe à $0,3 \times 10^{-6}$. La f. é.-m. de la cellule

Pt.	Solution	Solution saturée	Electrode
H ²	saline	d'azotate d'ammonium	calomel

était mesurée et on en déduisait la concentration de l'ion hydrogène. Une nouvelle détermination de l'hydrolyse de solutions d'aniline, de chrome et d'aluminium donne des résultats confirmant ceux de Ley (*Zeit. phys. Chem.*, 1899, t. 30, p. 193), Bruner (*ibid.*, 1900, t. 32, p. 133), Bredig (*ibid.*, 1894, t. 13, p. 289) et Bjerrum (*ibid.*, 1907, t. 59, p. 336). Dans le cas du sulfate de chrome vert, les résultats tendraient à montrer que l'équation donnée par Recoura (*Ann. Chim. Phys.*, 1895 (7), t. 4, p. 494) pour la conversion du sulfate bleu en sel vert, n'est pas applicable, mais que

l'acide formé est produit par l'hydrolyse et que sa quantité dépend seulement de la concentration et de la température de la solution.

La constante hydrolytique du chlorure d'ammonium prouve que l'ammoniaque est une base 70.000 fois plus forte que l'aniline.

Les sels de chrome sont hydrolysés 1,6 fois plus que les sels d'aluminium; d'après cela, le chrome peut être considéré comme une base 1,6 fois plus faible que l'aluminium.

Les sels de nickel sont plus fortement hydrolysés que les sels de cobalt; l'électropotentiel du cobalt est plus élevé que celui du nickel (Wilsmore, *Zeitsch. physik. Chem.*, 1900, t. 35, p. 296).

Pour les sels de zinc, de magnésium, de cérium, de thorium, de cobalt, et à un moindre degré, de nickel, on a noté jour par jour des variations particulières dans les concentrations de l'ion hydrogène. L'explication la plus probable de ce phénomène semble être que l'hydrolyse de ces sels conduit à des systèmes hétérogènes dans lesquels la seconde phase (hydrate ou sel basique) est présente sous forme colloïdale.

A. HÉBERT.

Quelques réactions dans la lumière ultraviolette; H. THIELE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4914-4916; 28.12.07). — Comme source lumineuse, on a employé la lampe à arc au mercure, et comme vases à réaction, des récipients en quartz.

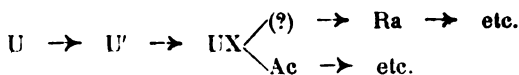
L'action sur l'eau donne de petites quantités d'eau oxygénée. L'eau oxygénée est rapidement décomposée. Par action sur un mélange de CO et H²O, formation de traces d'acide formique; l'acide formique est décomposé (80 0/0 de CO²). L'action sur un mélange humide de CO et O² donne une contraction de 3,1 0/0; avec CO et H²O, contraction de 0,1 0/0; avec CO² et H², contraction de 0,4 0/0; avec le gaz tonnant, contraction de 30 0/0; avec HCl sec et l'air (procédé Deacon), contraction de 7,8 0/0. HCl sec est peu ou point décomposé. L'alcool méthylique est vraisemblablement oxydé par l'air.

O. BOUDOUARD.

Radio-activité spécifique de l'uranium; H. N. Mac COY et W. A. ROSS (*Am. chem. Soc.*, t. 39, p. 1698-1709; 12.07). — L'activité spécifique de l'uranium dans les minéraux est 3616, et dans les composés d'uranium pur, elle est 796. Pour une même teneur en uranium, les minéraux exempts de thorium sont donc 4,54 fois plus actifs que les sels d'uranium.

Pour expliquer la relation existant entre l'actinium et l'uranium, on peut supposer que UX se transforme de deux manières diffé-

rentes : 1° en donnant des rayons β et un produit inactif, puis le radium ; 2° en donnant des rayons α et l'actinium :



O. BOUDOUARD.

CHIMIE MINÉRALE

Poids atomique de l'hydrogène; W. A. NOYES (*Am. chem. Soc.*, t. 39, p. 1718-1739; 12.07). — De nouvelles expériences conduisent au nombre 1,00787 pour le poids atomique de l'hydrogène (O=16). Morley avait donné 1,00775. L'accord est donc très satisfaisant.

O. BOUDOUARD.

Note sur les iodates et periodates des métaux alcalins; T. V. BARKER (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 15-18; 1.1908). — L'auteur donne la description du periodate de rubidium et la détermination de la densité et de la solubilité des iodates de rubidium et de césium et des periodates de sodium, potassium, rubidium, césium et ammonium.

	Densité.	Solubilité dans 100 p. d'eau.
Iodate de rubidium $RbIO_3$	4,559 à 14°	2,1 à 23°
Iodate de césium $CsIO_3$	4,831 à 16	2,6 à 24
Periodate de potassium KIO_4	3,618 à 15	0,66 à 13
— rubidium $RbIO_4$	3,918 à 16	0,65 à 13
— césium $CsIO_4$	4,259 à 15	2,15 à 15
— d'ammon. NH_4IO_4 ..	3,056 à 18	2,70 à 16
— sodium $NaIO_4$	3,865 à 16	—
— sodium $NaIO_4$, 3 aq.	3,210 à 18	—

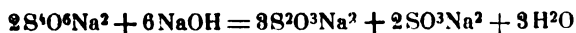
A. HÉBERT.

Sur les propriétés acides de l'ozone; W. MANCHOT et W. KAMPSCHULTE (*D. ch. G.*, t. 40, 4984-4990; 28.12.1907). — MM. Baeyer et Villiger (*Bull.*, 3^e série, t. 30, p. 313) avaient observé les colorations jaune brun que prennent au contact de l'ozone les alcalis caustiques, soit solides, soit à l'état de lessives concentrées, et en avaient déduit que l'ozone devait être un anhydride d'acide. Les observations qui suivent viennent à l'appui de cette manière de voir. Au contact de NH_3 liquide refroidi par

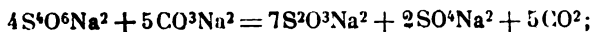
CO^2 solide, l'ozone fournit une coloration rouge orangé foncé, disparaissant si la T s'élève, même avant que NH^3 ne commence à distiller. Par TiO^2 en sol. sulfurique, on peut reconnaître qu'il s'est fait H^2O^2 . A la T ordinaire, l'ozone donne avec NH^3 gazeux d'épaisses fumée, sans former d'oxydes d'azote. Des phénomènes semblables se manifestent avec les bases organiques, surtout avec les plus fortes. Pour ce qui est des alcalis minéraux, on a également une coloration très nette avec CsOH , RbOH et KOH , sensible encore avec NaOH , très faible et très instable avec LiOH à la T ordinaire; ces produits colorés, traités par l'ac. titanosulfurique fortement refroidi, fournissent la réaction de H^2O^2 . Ils se détruisent avec décoloration à des T qui varient avec la base (la T ordinaire pour LiOH , 90° pour NaOH , 110° pour KOH , 140° pour RbOH , 160° pour CsOH); il y a alors restitution à l'état inactif de l'oxygène absorbé. L'ozone agit d'une façon analogue sur les terres alcalines; la coloration et la stabilité du produit décroissent suivant la série Ba, Sr, Ca, Mg. Toutes ces réactions de l'ozone avec les diverses bases se font avec dégagement de chaleur. En présence de l'eau, les bases alcalines agissent encore sur l'ozone, mais moins énergiquement, parce que l'eau tend à détruire le produit, et d'autre part l'action est retardée, en sorte que la plus grande partie de l'ozone passe inaltérée. Les auteurs indiquent encore comme caractères acides de l'ozone, les faits que ce gaz fume à l'air humide (il faut qu'il soit à 6 0/0 pour que le phénomène soit net), que le tournesol bleu est rougi faiblement (les autres indicateurs marquent de même une trace d'acidité), et enfin que l'ozone rend l'eau conductrice d'un courant électrique (on s'est assuré que l'ozone était exempt d'oxydes d'azote).

L. BOURGEOIS.

Sur l'action des carbonates vis-à-vis des tétrathionates (V);
A. GUTMANN (*D. ch. G.*, t. 41, p. 300-307; 8.2.1908). — L'auteur a observé antérieurement (*Bull.*, 4^e série, t. 4, p. 568) que les lessives alcalines étendues décomposent les tétrathionates en donnant un hyposulfite et un sulfite :



Les sol. bouillantes de carbonates alcalins, ou encore d'ammoniaque, ou l'eau tenant en suspension des carbonates alcalino-terreux, réagissent différemment en donnant non plus du sulfite, mais du sulfate :



avec CO^3Na^2 (mais non CO^3K^2), il se fait en outre un peu de sulfite, mais pas de sulfure.

Les tétrathionates, par l'action de l'eau bouillante, se dédoublent en sulfate, ac. sulfureux et soufre :



L. BOURGEOIS.

Le poids atomique du tellure; H. B. BAKER et A. H. BENNETT (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1849-1862; 11.1907). — Les auteurs rendent compte des recherches qu'ils font depuis longtemps sur le tellure et sur la possibilité d'en isoler un autre élément. Le poids atomique de Te a été trouvé le même en employant les méthodes suivantes : 1° cristallisation fractionnée de l'acide tellurique préparé par deux procédés différents ; 2° préparation de la solution de BaTeO^4 dans l'eau ; 3° distillation fractionnée du tellure, de TeCl^4 et de TeO^3 ; 4° conversion de Te en hydrure et décomposition fractionnée de ce dernier ; 5° électrolyse fractionnée de TeCl^4 et de TeBr^4 ; 6° précipitation fractionnée de TeCl^4 par l'eau. Le poids atomique du tellure est 127,60. Le tellure chimiquement pur ne brûle pas dans l'oxygène sec.

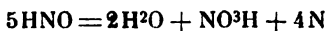
A. HÉBERT.

Anhydride azoteux gazeux ; H. B. BAKER et M. BAKER (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1862-1866 ; 11.1907). — Les auteurs ont constaté que N^2O^3 liquide peut passer à l'état gazeux s'il est desséché complètement ; ils ont effectué dix-sept déterminations de la densité du gaz par la méthode de Victor Meyer dans l'azote parfaitement sec. Ils ont employé plusieurs préparations différentes et les densités variaient de 38 à 62. La densité correspondant à la formule N^2O^3 est 38 et il y aurait polymérisation partielle en molécule double N^4O^6 . L'analyse de la substance indique 63,080/0 d'oxygène, la valeur calculée étant 63,17. La détermination du poids moléculaire par la cryoscopie dans le benzène sec donne 83 et 83,2 dans un cas et 95 dans l'autre. A l'état liquide, le corps est vert à la température ordinaire, mais devient bleu au-dessous de -2° ; il ne se solidifie pas à -81° , mais dans l'air liquide, il se transforme en une masse de cristaux bleu très foncé.

A. HÉBERT.

La décomposition de l'acide hypo-azoteux en présence des acides minéraux ; P. Ch. RAY et A. Ch. GANGULI (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1866-1871 ; 11.1907). — L'acide hypo-azoteux peut être

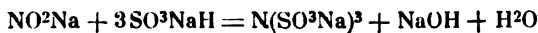
obtenu par sa mise en liberté des hypo-azotites argentique ou mercurieux par l'action des acides nitrique dilué, chlorhydrique ou sulfurique à 25°, ou par l'action d'une haute température ; il se décompose de suite suivant l'équation :



Il n'y a pas formation de NO^3H , de NH^3 , ni de $\text{NH}^2.\text{OH}$. La présence des acides minéraux exerce une influence spécifique directe sur le cours de la réaction.

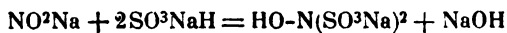
A. HÄBERT.

Expériences de cours sur la chimie des composés inorganiques de l'azote ; F. RASCHIG (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4580-4588; 23.11.1907). — **Acide nitrilosulfonique** $\text{N}(\text{SO}^3\text{H})^3$. — Voir *Zeit. angew. Ch.*, t. 17, p. 1402 ; *Lieb. Ann. Ch.*, t. 241, p. 180. On ajoute un peu de phthaléine de phénol à 125 cc. d'une sol. de 350 gr. d'azotite de sodium ordinaire dans 1 l. ; il y a coloration rouge, le sel étant un peu alcalin. On introduit alors 300 cc. d'une sol. 1/5 normale de bisulfite de sodium (la sol. concentrée du commerce convient) ; la liq. se décolore en devenant acide, mais, au bout de qq. instants, elle s'échauffe spontanément jusqu'à l'ébullition et redevient rouge (nitrilosulfonate de sodium très sol. :



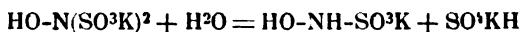
Par addition d'une sol. concentrée de KCl , la liq. se prend en masse après refroidissement (sel tripotassique peu sol.).

Acide hydroxylamine-disulfonique $\text{HO.N}(\text{SO}^3\text{H})^2$. — Voir *Lieb. Ann. Ch.*, t. 241, p. 183. A 100 cc. de la sol. indiquée plus haut de NO^2Na , on ajoute 200 gr. de glace, puis, en agitant, 100 cc. de sol. de SO^3NaH , et enfin 20 cc. d'ac. acétique cristallisable. On a alors à basse temp.



Au bout de qq. instants, le bisulfite a disparu (plus d'action sur l'amidon bleui par l'iode). Le sel disodique est très soluble, mais par addition à la sol. froide d'une sol. concentrée d'acétate de potassium, on a une cristallisation abondante de sel dipotassique $\text{HO.N}(\text{SO}^3\text{K})^2$. Ce dernier est sol. sans décomposition dans

un excès d'eau froide (pas de ppté avec Ba^{++}), mais si l'on chauffe, il se fait de l'hydroxylamine-sulfonate et du bisulfate :



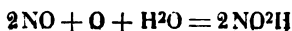
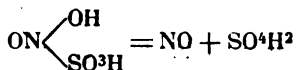
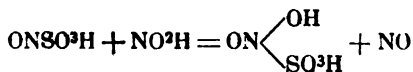
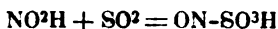
Un peu de ce sel chauffé à 40° avec qq. gouttes de soude et un peu de PbO^2 donne après filtration une liq. d'un beau violet (nitroso-disulfonate). Ce dernier prend encore naissance avec d'autres oxydants, comme I, ou MnO^4K , comme il va être dit.

Acide nitrosodisulfonique $\text{ON}(\text{SO}^3\text{H})^2$. — Voir *Zeit. angew. Ch.*, t. 18, p. 1304. A la sol. de $\text{HON}(\text{SO}^3\text{Na})^2$, préparée comme il a été expliqué, on ajoute 25 cc. de NH^3 à 20 0/0, puis 400 gr. de sol. normale de MnO^4K ; on agite, on filtre pour séparer MnO^3 , et on a une liq. violet foncé, mais exempte de permanganate, (décoloration instantanée par les acides). La coloration est due à $\text{ON}(\text{SO}^3\text{Na})^2$, sel très soluble; l'azote y possède la valence exceptionnelle 4. Par addition d'une sol. saturée froide de KCl , on a une bouillie cristalline très épaisse, de couleur orangée; il s'est fait le sel dipotassique $\text{ON}(\text{SO}^3\text{K})^2$. La sol. aqueuse de ce sel est néanmoins violette; elle n'est pas altérée par les alcalis, mais les acides la détruisent immédiatement avec décoloration.

Acide nitrosisulfonique, $\text{ON} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{SO}^3\text{H} \end{smallmatrix}$. — Voir *ibid.*, p. 1308.

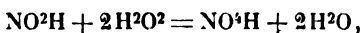
Produit de réduction de l'ac. nitrosulfonique $\text{O}^2\text{N}.\text{SO}^3\text{H}$, par les métaux, en présence de SO^4H^2 concentré. On dissout 70 gr. de NO^2Na sec dans SO^4H^2 concentré de façon à former 1 l. Une portion de cette liq. additionnée d'un peu de mercure, par agitation devient bleu de ciel, par suite de la formation de $\text{ON}.\text{OH}.\text{SO}^3\text{H}$; par agitation prolongée, la coloration disparaît, ce dernier s'étant dédoublé en NO et SO^4H^2 . La formation du sel de cuivre est encore plus frappante : 100 cc. d'acide nitrosulfonique 1/10 normal, agité avec de la tournure de cuivre, se colore en bleu intense, et ne se décolore pas par agitation, On peut encore obtenir ce même sel de cuivre $\text{ON} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{SO}_3 \end{smallmatrix} \text{Cu}$, tout simplement en faisant barboter un courant de NO dans 100 cc. SO^4H^2 conc., auxquels on a ajouté 5 cc. d'une sol. saturée à froid de SO^4Cu . Mais la coloration bleue disparaît par addition d'eau ou encore d'un oxydant, p. ex. NO^3H . Le sel ferreux est plus stable en sol, étendue; c'est la réaction de Pelouze bien connue. — On peut encore obtenir de l'ac. nitrosisulfonique par agitation d'une liq. nitrosulfonique avec $\text{SO}^3\text{Na}^2, 7\text{H}_2\text{O}$, coloration jaune, puis bleu vif. L'auteur admet

que, dans les chambres de plomb, on a les quatre réactions :

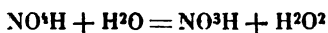


Chambre de plomb dans un verre. — On met dans une fiole de 1 litre, 400 cc. d'eau, 100 cc. d'ac. sulfurique étendu, 1 cc. de sol. 5 fois normale de NO^2Na , puis 1 cc. de sol. de KI à 10 0/0 et un peu d'empois d'amidon; il y a naturellement coloration bleue. Par addition à l'aide d'une burette de bisulfite étendu, et agitation, on observe la décoloration complète à un certain instant, et tout de suite après, se dégagent des bulles de NO , qui donnent au contact de l'air des vapeurs rutilantes. Si l'on agite, celles-ci se dissolvent et ramènent la coloration bleue. On fait disparaître celle-ci par addition nouvelle de bisulfite, et l'on peut renouveler un grand nombre de fois ces alternatives.

Acide perazotique NO^4H . — Résulte de la réaction suivante en liq. très étendue :



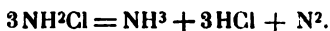
mais cet ac. est très instable : au bout de qq. heures, il donne spontanément :



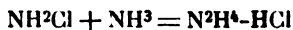
Ces deux derniers corps ne réagissent pas l'un sur l'autre. L'ac. perazotique dégage le brome de KBr, ce que ne font ni H^2O^2 , ni NO^3H , ni NO^2H . — On ajoute 100 cc. d'eau, un peu de SO^4H^2 étendu et un peu de KBr à 10 cc. de H^2O^2 commercial à 3 0/0; la liq. reste incolore. D'autre part, une sol. analogue de 1 cc. sol. 5 fois normale de NO^2Na dans l'ac. sulfurique étendu en présence de KBr ne se colore pas davantage. Mais le mélange des deux liq. se colore en jaune foncé et dégage des vapeurs de brome.

Monochloramine, NH^2Cl . — Voir *Chem. Zeit.*, t. 31, p. 126. Une sol. normale d'hypochlorite de sodium (préparée par le chlore sur NaOH refroidie à 0°) légèrement alcaline colore, comme on sait, fortement en violet de l'eau d'aniline; la réaction est un peu moins intense, si l'hypochlorite est fortement alcalinisé par

NaOH. Mais si l'on ajoute de l'ammoniaque à l'eau de Javel, avant de mettre l'aniline, il n'y a pas trace de coloration (l'ammoniaque ne décolore pas, ajoutée après coup). C'est qu'il s'est fait l'amide hypochloreux NH^2Cl , possédant l'odeur piquante de NCl^3 , mettant l'iode en liberté de KI, à la façon de ClONa , du reste très peu stable et décomposable en azote, NH^3 et HCl , surtout en présence d'un excès d'alcali, soude ou ammoniaque :



Hydrazine N^2H^4 , par la monochloramine et l'ammoniaque. — Mais si l'ammoniaque est en très grand excès, le dédoublement est tout autre ; il se fait



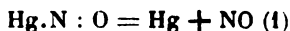
On montrera la présence d'hydrazine en chauffant à l'ébullition en présence d'un excès d'ammoniaque; l'addition d'aldéhyde benzoïque avec un peu de SO^4H^2 amène la formation d'un trouble laiteux, dû à la formation de benzalazine. On peut constater aussi que la sol. primitive renfermant $\text{N}^2\text{H}^4\text{-HCl}$, réduit NO^3Ag . Si l'on ajoute au mélange, hypochlorite et excès d'ammoniaque, certains sels comme le sulfate de cuivre, ou bien encore des substances qui diminuent la viscosité de la liq. comme l'acétone, on trouve après avoir chauffé qu'il ne se fait plus d'hydrazine, mais seulement de l'ammoniaque avec vif dégagement d'azote, comme il a été vu plus haut; au contraire, l'addition de produits augmentant la viscosité comme la gélatine, favorise beaucoup la formation d'hydrazine; on s'en rendra compte, après avoir chassé NH^3 par la chaleur, en refroidissant et ajoutant SO^4H^2 étendu; on aura une abondante cristallisation de sulfate d'hydrazine (40-45 0/0 de la théorie), et les eaux-mères par SO^4Cu , donnent encore un ppte de $\text{SO}^4\text{Cu}.\text{SO}^4\text{H}^2(\text{N}^2\text{H}^4)^2$.

L. BOURGEOIS.

La décomposition de l'hypo-azotite mercureux et de l'hypo-azotite d'argent par la chaleur ; P. C. RAY et A. C. GANGULI (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1399-1404 ; 8.1907). — Les produits gazeux de la décomposition de l'hypo-azotite mercureux sont l'azote, le protoxyde d'azote et le bioxyde d'azote, la proportion du premier corps étant très faible. — L'hypo-azotite d'argent donne aussi les mêmes gaz, mais avec prédominance importante du bioxyde d'azote.

Ces sels posséderaient, d'après les auteurs, une constitution

« oxylique » et imidique, ce qui expliquerait les deux modes de décomposition :



A. HÉBERT.

Sur le phosphore de Hittorf ; remarques au sujet d'un travail de M. G. Linck ; A. STOCK (*D. ch. G.*, t. 41, p. 250-251 ; 8. 2.1908). — Polémique et réclamation de priorité au sujet d'un tout récent mémoire de M. G. Linck (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 56, p. 393) sur les modifications allotropiques du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine. Particulièrement au sujet du phosphore rouge cristallisé au sein du plomb, l'auteur renvoie à la thèse de M. Johannsen (Berlin, 1904), recommandant l'emploi de l'électrolyse, au lieu de l'ac. azotique, pour dissoudre le culot de plomb, et signalant bien avant M. Linck la forme cristalline du phosphore rouge appartenant à l'un des trois derniers systèmes et non au système rhomboédrique.

L. BOURGEOIS.

Sur la structure de l'acide phosphoreux et de ses dérivés (II) ; **A. E. ARBOUSOF** (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 293-319 ; 1906, fasc. 2). — Les phosphites neutres alcool. se combinent facilement à divers corps simples ou composés, notamment aux sels cuivreux halogénés. La comb. $\text{CuCl.P(OC}^3\text{H}^3)^3$, obtenue par union directe, est en crist. quadratiques, F. 190-192° (déc.), peu sol. dans l'éther et les alc. méthylique et éthylique, sol. dans CHCl^3 et $\text{C}^3\text{H}^5\text{Br}$. Ce corps se décompose peu à peu à l'air en donnant PO^3H^3 , CH^3OH et $\text{CuCl.NO}^3\text{H}$ l'oxyde violemment avec formation de phosphate. L'eau le détruit lentement. Le poids moléc. déterminé en sol. dans CHCl^3 est anormal (374, au lieu de 223,5).

$\text{CuBr.P(OC}^3\text{H}^3)^3$ est analogue, F. 182-183° (déc.). $\text{CuI.2P(OC}^3\text{H}^3)^3$, grandes lames rhombiques, sol. dans CHCl^3 , $\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}$ et $(\text{C}^3\text{H}^5)^2\text{O}$; F. 69-70° ; au delà de 70°, il se déc. et fournit $\text{CuI.P(OC}^3\text{H}^3)^3$; crist. F. 175-177° (déc.). $\text{CuCl.P(OC}^2\text{H}^5)^3$, liq. sirupeux, ne crist. pas à —18°, s'oxydant à l'air ; l'eau ne le décompose presque pas.

$\text{CuBr.P(OC}^2\text{H}^5)^3$, crist. F. 27-28° sous la press. ord. ; une augmentation de press. abaisse beaucoup le pt de fusion, qui s'élève dans le vide ; il est sol. dans $\text{C}^3\text{H}^5\text{Br}$, C^6H^6 , $(\text{C}^3\text{H}^5)^2\text{O}$, l'éther de pétrole, etc. $\text{CuI.P(OC}^2\text{H}^5)^3$, crist. F. 109-110°. $\text{CuCl.P(OC}^3\text{H}^7)^3$ et $\text{CuBr.P(OC}^3\text{H}^7)^3$, corresp. à l'alc. propylique normal, sont des liq. huileux ; $\text{CuI.P(OC}^3\text{H}^7)^3$, crist. F. 64-65° ; $\text{CuCl.P(OC}^3\text{H}^7)^3$ (isopropylique), crist. F. 112-114°. $\text{CuBr.P(OC}^3\text{H}^7)^3$, crist. F. 149-150° ;

$\text{CuI.P(OC}^3\text{H}^7)^3$, crist. F. 184-185°. $\text{CuCl.P(OC}^6\text{H}^5)^3$, crist. f. 95-96°; chauffé avec $\text{P(OC}^6\text{H}^5)^3$ il donne $\text{CuCl.2P(OC}^6\text{H}^5)^3$, F. 70°. — On a aussi obtenu $\text{CuBr.P(OC}^6\text{H}^5)^3$, F. 90°5-91°5, et $\text{CuBr.2P(OC}^6\text{H}^5)^3$, F. 73-74°; on n'a pas obtenu $\text{CuI.P(OC}^6\text{H}^5)^3$, mais seulement $\text{CuI.2P(OC}^6\text{H}^5)^3$, F. 73-76°.

L'éther $\text{P(OC}^4\text{H}^9)$ (isobutylique) n'ayant été obtenu qu'à l'état de mélange avec $\text{P(OC}^4\text{H}^9)^2\text{OH}$, on a chauffé CuCl avec ce mél.; le produit, dont la comp. est voisine de $\text{P(OC}^4\text{H}^9)^3$. CuCl , n'a pas cristallisé; il réagit avec $\text{P(OC}^6\text{H}^5)^3$ et fournit le composé



crist. F. 54-55°, sol. dans CHCl_3 , $\text{C}^3\text{H}_5\text{Br}$, $(\text{C}^2\text{H}_5)^2\text{O}$, C^6H_6 , peu sol. dans l'éther de pétrole. $\text{CuBr.P(OC}^4\text{H}^9)^2\text{-P(OC}^6\text{H}^5)^3$, F. 59-60°. $\text{P(C}^3\text{H}_5)^3$, PCl_3 , PBr_3 s'unissent aussi à CuCl , CuBr , CuI , CuF , CuCN ; les dérivés du P pentavalent ne le font pas.

L'aut. propose l'emploi des sels halogénés cuivreux pour caractériser le P trivalent. Comme P(OH)^3 et ses éthers acides ne s'unissent pas aux sels cuivreux, l'aut. considère ces corps comme dérivés du P pentavalent et leur attribue les structures

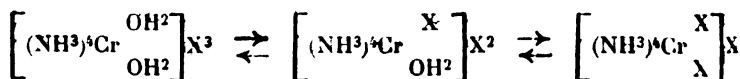


A. COKVISY.

Sur la syngénite ammoniacale; J. D'ANS (*D. ch. G.*, t. 41, p. 187-189; 8.2.1908). — MM. Bell et Taber ayant attribué au sulfate ammoniaco-calcique la formule $\text{SO}^4\text{Ca.SO}^4(\text{NH}^4)^2.2\text{H}^2\text{O}$ (*Bull.*, 3^e série, t. 36, p. 1313), l'auteur maintient la formule à une seule mol. d'eau, en accord, du reste, avec d'anciennes analyses et correspondant à celle du sulfate calcico-potassique (syngénite).

L. BOURGEOIS.

Sur les sels bisaquochromiques; P. PFEIFFER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3828 à 3839; 1907). — L'auteur a décrit récemment les sels diaquotétramine-chromiques $[\text{Cr}(\text{NH}_3)^4(\text{OH}^2)^2]\text{X}^3$; il a montré que les deux molécules d'eau qu'ils renferment sont constitutives et que leur départ altère les caractères des corps de cette série. Lorsqu'on élimine l'eau de la molécule elle est remplacée par le reste X, qui s'incorpore au radical et devient dissimulé. C'est ainsi qu'on obtient successivement les sels aquo-acido- et diacido-chromiques :



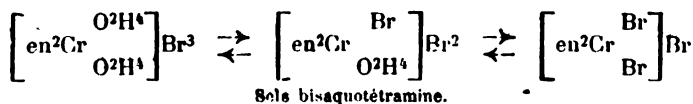
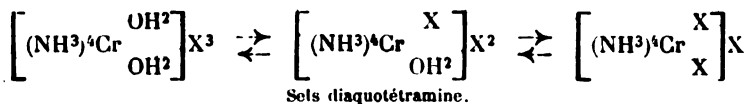
Les sels éthylènediamine-chromiques devraient être constitués de la même manière, à cela près que 2 molécules de NH_3 équivalent en coordination à 1 molécule d'éthylènediamine (en).

Or, le bromure diéthylènediamine-chromique, sel orangé bien cristallisé, a pour formule brute $\text{CrBr}^3 + 2\text{en} + 4\text{H}_2\text{O}$ et n'abandonne pas son eau, même sur l'anhydride phosphorique.

Cependant, sa dissolution aqueuse, abandonnée quelque temps avec de l'acide bromhydrique, laisse déposer un hydrate inférieur, rouge bordeaux, $\text{CrBr}^3 + 2\text{en} + 2\text{H}_2\text{O}$. Mais, dans ce sel, en même temps que deux molécules d'eau ont disparu, un atome de brome est entré dans le radical.

Enfin, si par chauffage à sec ou par évaporation à chaud de la dissolution bromhydrique du sel, on enlève les deux dernières molécules d'eau qu'il contient, un nouvel atome de brome s'incorpore et l'on obtient le bromure violet $(\text{Cr en}^3\text{Br}^3)\text{Br}$, sel normal, c'est-à-dire où l'indice de coordination (6) du chrome se trouve satisfait.

La conclusion nécessaire de ces observations, c'est que dans les sels éthylènediamine-chromiques, 2 molécules d'eau accouplées occupent une seule place de coordination (bisaquo-).



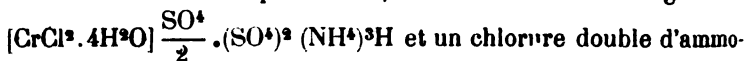
Ainsi se trouve vérifiée expérimentalement l'hypothèse des doubles molécules d'eau, émise par Werner à propos des aluns et des hydrates supérieurs des haloïdes chromiques, en vue d'expliquer la formule de ces corps, apparemment rebelles à son système de coordination. La double molécule d'eau n'est pas moins solide dans ces corps que la simple molécule dans les sels diaquo. Traité par la pyridine, le bromure $[\text{en}^2\text{Cr}(\text{O}^2\text{H}^4)_2]\text{Br}^3$ donne un sel basique rouge $[\text{en}^2\text{Cr}(\text{O}^2\text{H}^4)(\text{OH})]\text{Br}^2$, qui régénère le bromure primitif par simple addition d'acide bromhydrique, et donne ensuite le produit de substitution $[\text{en}^4\text{CrBr}(\text{O}^2\text{H}^4)]\text{Br}^2$. C'est un nouvel exemple du mécanisme de la salification en deux temps : 1° addition ; 2° substitution.

Un chlorure orangé, tout à fait analogue au bromure, un iodure et un chloroplatinate ont été aussi préparés.

H. COPAUX.

Sur des combinaisons de sels dichlorochromiques avec des sels ammoniacaux ; WEINLAND et SCHUMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3767 à 3771 ; 1907). — Le sel vert $[\text{CrCl}^2(\text{H}^2\text{O})^4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, dissous dans l'eau et additionné d'une molécule de sulfate d'ammoniaque, se transforme peu à peu en un sel vert, qui se dépose lentement par concentration du liquide et qui a pour composition : $\text{CrCl}^3 \cdot 2\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. Ce corps, dans lequel les deux tiers du chlore et la totalité de l'acide sulfurique sont précipitables, se range à côté des sels doubles de rubidium et de caesium étudiés par Werner : $\text{CrCl}^3 \cdot 2\text{RbCl} \cdot 8\text{H}^2\text{O}$ et $\text{CrCl}^3 \cdot 2\text{CsCl} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$.

Les auteurs ont aussi préparé sans difficulté un sulfate acide, sel vert comme les précédents, cristallisé en fines aiguilles :



Ce dernier sel, qu'on obtient en traitant molécules égales de chlorures de chrome et d'ammonium par le gaz chlorhydrique, est isomère d'un sel rouge préparé par Neumann : $\text{CrCl}^3 \cdot 2\text{NH}^4\text{Cl} \cdot \text{H}^2\text{O}$. H. COPAUX.

Sur le néo-erbium ; K. A. HOFMANN et O. BURGER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 308-312 ; 8.2.1908). — De l'oxyde d'erbium, préparé par MM. Nilson et Krüss, a été purifié en traitant d'abord la sol. des sels par SO^4KH concentré (élimination de l'holmium et du samarium), puis la sol. des nitrates évaporée à sec avec un excès de NO^2Na (l'erbium reste dans le résidu). Ensuite, par crist. fractionnée des formiates (élimination du terbium dans la partie peu sol.), suivie de pptation fractionnée très graduelle par NH^3 étendue, on s'est débarrassé du thulium et des dernières traces d'ytterbium. Enfin, par crist. fractionnée des éthylsulfates (Urbain, *Bull.* 3^e série, t. 33, p. 739), la partie la plus sol. se montrait bien exempte de dysprosium et d'holmium. Par décomposition du sulfate, qui commence à 400° et fournit à 850° un sulfate basique $\text{SO}^4(\text{ErO})^2$, on a trouvé, pour le p. at. de l'erbium, 167.43. La D de l'oxyde à 15° est 8.616. Le spectre d'absorption des sol. offre une absorption de tout ce qui précède $\lambda = 653$ et des bandes pour $\lambda = 523, 487, 450, 442$. L'oxyde lui-même fournit aussi un beau spectre dont plusieurs bandes se confondent avec celles des sol. salines. L. BOURGEOIS.

Composés du fer et de l'antimoine ; N. S. KOURNAKOF et N. S. KONSTANTINOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 461-463 ; Proc.-verb. des séances ; 1906, fasc. 3). — L'étude des allia-

ges de Fe et Sb au moyen du pyromètre enregistreur indique les points singuliers suivants sur la courbe de fusibilité :

Point eutectique B.....	1,5 0/0 de Fe	628°
— de transition.....	7,0 —	732
— dystectique D.....	41,17 —	1014
— eutectique E.....	40,50 —	1002

Pour préparer ces alliages, on ajoutait à Sb du Fe pur ou un alliage riche en Fe (65 0/0 en poids de Fe) préparé par le procédé de Goldschmidt.

Le point dystectique D (1014°, 60 0/0 at. de Fe) correspond à l'antimoniure Fe^3Sb^2 , appartenant au type SbH^3 . L'abaissement de la températ. sur la branche DE (41.17-49.50 0/0 en poids de Fe) est faible; la forme des courbes de refroidissement, l'absence d'arrêt eutectique et la microstructure pour les limites de 41.17 à 46 0/0 de Fe en poids montrent que Fe^3Sb^2 forme des sol. solides.

Les alliages contenant de 7 à 41.7 0/0 de Fe en poids possèdent un arrêt à 732°, corresp. au point de transition C. A des températ. inférieures à 732°, il se sépare de la masse fondue une matière plus riche en Sb, qui est le diantimoniure FeSb^2 , corresp. au type SbH ou Sb^2H^2 . De même que dans les alliages de Ni et Sb, l'équilibre s'établit, dans le système Fe-Sb, très lentement entre Fe^3Sb^2 , FeSb^2 et Sb. Dans les préparations contenant de 7 à 28 0/0 en poids de Fe obtenues dans les conditions ordinaires de refroidissement, on observe trois structures, Fe^3Sb^2 , FeSb^2 et l'eutectique. FeSb^2 cristallise ici en enveloppant les dendrites de Fe^3Sb^2 et empêche ce dernier de réagir avec l'eutectique. Ce n'est qu'en chauffant longtemps à une température convenable qu'on amène le système à l'état d'équilibre stable.

Le diantimoniure FeSb^2 cristallise dans le système rhombique. Cette substance se rencontre en cristaux bien formés dans ce qu'on nomme l'antimoine brut, qui se produit dans la fusion du minerai de Sb. Les axes des cristaux de FeSb^2 sont dans le rapport : $a : b : c = 0.549 : 1 : 1.122$. Par sa composition et sa forme cristalline, FeSb^2 paraît être l'analogue de la *löllingite* FeAs^2 .

A. CORVISO.

Sur les alliages du cobalt et de l'antimoine; N. I. PODKO-PAIEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 463; Proc.-verb. des séances; 1906, fasc. 3). — L'examen de la courbe de fusibilité et de la microstructure des alliages de Sb et de Co conduit à

admettre l'existence du mono-antimoniure CoSb , fondant sans décomposition au point dystectique, $1237^{\circ},5$ (50 0/0 at. de Co).

A ce composé correspond la branche de la courbe de fusibilité comprise entre le point eutectique (74, 3 0/0 at. de Co, à 1082°) et le point de transition (15 0/0 at. de Co, à 880°). Au-dessus de ce dernier point, se sépare de l'alliage fondu le di-antimoniure CoSb^2 . Au point eutectique (3 0/0 at. de Co à $612^{\circ},5$), les alliages se solidifient en une masse formée d'un mélange de Sb et de CoSb^2 . Ce di-antimoniure est l'analogue des composés NiSb^2 , FeSb^2 et appartient au type Sb^2H^2 .

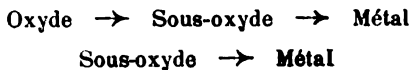
A. CORVISY.

La vitesse de réduction des oxydes de plomb, de cadmium et de bismuth par l'oxyde de carbone et l'existence de sous-oxydes de ces métaux ; F. J. BRISLEE (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 154-164 ; 1. 1908). — L'auteur a recherché la production de sous-oxydes de plomb, cadmium et bismuth par réduction des oxydes plus élevés par l'oxyde de carbone. La vitesse de réduction des oxydes a été déterminée en chauffant les oxydes, contenus dans une nacelle de porcelaine, à 300° , dans un appareil où circulait l'oxyde de carbone. On retirait de temps en temps la nacelle et on observait la perte de poids ; l'intervalle de temps variait d'une heure et demie à six heures. Les résultats étaient portés sur une courbe de temps de réduction qui présentait un point d'inflexion distinct à l'endroit auquel la composition du produit était voisine de celle correspondant à un sous-oxyde. La position de ce point d'inflexion ne correspondait pas toujours à cette dernière quantité, car elle dépendait de la vitesse relative des deux réductions :

- (1) Oxyde $\rightarrow$ Sous-oxyde
 (2) Sous-oxyde $\rightarrow$ Métal

Quand la vitesse de la transformation (1) est très différente de (2), le point d'inflexion correspond au moment où l'oxyde est entièrement réduit en sous-oxyde.

Quand ces deux vitesses ne sont pas très différentes, il y a deux stades dans la réduction :



et le point d'inflexion se trouve en dessous de ce point et correspond à la réduction complète de l'oxyde en sous-oxyde.

Les expériences faites sur la vitesse de réduction des oxydes de

plomb, cadmium et bismuth confirment les résultats de Tanatar (*Zeit. anorg. chem.*, 1901, t. 27, p. 304; *Bulletin* (3), t. 26, p. 563) d'après lesquels les sous-oxydes de ces métaux sont des composés chimiques définis, mais qui ne démontrent pas la stabilité de ces composés ; la formation de ces sous-oxydes constitue une phase intermédiaire dans la réduction de l'oxyde à l'état de métal par l'oxyde de carbone.

A. HÉBERT.

Action du nitrate d'argent et du nitrate mercurique sur quelques oxydes métalliques hydratés; W. BILTZ et F. ZIMMERMANN (*D. ch. G.*, p. 40, p. 4979-4984; 2.12.1907). — Certains oxydes hydratés pptés, humectés d'une sol. de NO^3Ag ou $(\text{NO}^3)^2\text{Hg}$, se colorent plus ou moins fortement par suite de la mise en liberté de AgOH ou HgO . Ainsi par NO^3Ag , on a avec MgO ou CdO , forte coloration jaune brun, avec PbO , coloration légère brun violet ; avec ZnO , très légère teinte brunâtre, noire au contraire avec GaO , Al^3O^3 , In^3O^3 , ZrO^2 , SnO^2 , Sb^2O^3 , Bi^2O^3 . De même avec $(\text{NO}^3)^2\text{Hg}$, on a avec MgO ou CdO , col. fortement orangée ; avec GaO ou PbO , orangée ; avec MnO , jaune ; avec Al^3O^3 , jaune pâle (ou orange pâle si l'alumine est pptée à chaud) ; mais rien avec In^3O^3 , ZrO^2 , Sb^2O^3 , Bi^2O^3 . Les terres rares et la thorine donnent des réactions analogues aux précédentes, on en trouvera le tableau dans le mémoire original.

L. BOURGEOIS.

Ammoniostannate de potassium; F. F. FITZGERALD (*Am. chem. Soc.*, t. 39, p. 1693-1698; 12.07). — Si l'on fait agir une solution de potassium-amide dans l'ammoniac liquide sur de l'iodure stannique également en solution dans l'ammoniac liquide, on obtient un ammoniostannate de potassium répondant à la formule $\text{Sn}(\text{NK})^2, 4\text{NH}^3$, ou $(\text{NH}^3)^2 : \text{Sn} : (\text{NHK})^2, 2\text{NH}^3$, ou $(\text{KHN})^2 : \text{Sn} : (\text{NH} \cdot \text{NH}^3)^2$ ou $\text{Sn}(\text{NH}^3)^4, 2\text{KNH}^2$. Ce composé chauffé au-dessous de 145° perd trois molécules d'ammoniaque de cristallisation pour donner $\text{Sn}(\text{NK})^2, \text{NH}^3$ ou $\text{NH} : \text{Sn} : (\text{NHK})^2$. Par chauffage de ce dernier composé dans le vide à 316° , il n'est pas possible d'obtenir un sel exempt d'ammoniaque. O. BOUDOUARD.

Sur le bleu de platine; K. A. HOFMANN et G. BUGGE (*D. ch. G.*, t. 41, p. 312-314; 8.2.1908). — Les auteurs avaient obtenu (*ibid.*, t. 40, p. 1777), par l'action de PtCl^4K^2 sur CH^3CN , un produit jaune bien cristallisé $\text{PtCl}^3, 2\text{CH}^3\text{CN}$, lequel, traité par NO^3Ag , donne un ppté de AgCl , en même temps que la liq. bleuit fortement. On peut, en procédant ainsi qu'il suit, isoler et ca-

racteriser la substance bleue ; on prend parties égales de $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ et de SO_4Ag^2 additionnés de 5 p. d'eau, on agit plusieurs heures à la T ordinaire ; dès que la coloration bleue n'augmente plus, on ajoute 10 vol. de CH_3OH , on filtre et on ppte le corps bleu par addition d'éther. On peut répéter plusieurs fois ces opérations, et si l'éther est ajouté lentement, le produit bleu peut se présenter en crist. bleu foncé à reflets rouges (surtout en présence d'une trace de SO_4H^2 libre). Le produit n'est pas altéré par les ac. étendus, ni les sels ; sa sol. aqueuse n'est donc pas de nature colloïdale. La couleur bleue se traduit au spectroscope par une absorption de tout le rouge, de l'orangé et du commencement du jaune, presque jusqu'à la raie D. L'analyse conduit à la formule $\text{Pt}(\text{NHCOCH}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$; c'est un dérivé platineux de l'acétamide, la *plato-acétamide*, l'acétamide résultant évidemment d'une hydratation de l'acétonitrile au cours de la réaction. En fait, l'acétamide elle-même fournit une belle coloration bleue avec la sol. de PtCl_2K^2 s'il y a addition de nitrate d'argent, violette en l'absence de ce sel ; ces réactions seront étudiées plus tard. On peut de même avoir des colorations bleues sans sel d'argent, en faisant agir le chloroplatinate sur l'acétonitrile en présence de sulfate de thallium ou même d'acétate de sodium.

L. BOURGEOIS.

CHIMIE ORGANIQUE

L'effet de la chaleur sur les iodures alcooliques ; Z. KAHAN (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 132-145 ; 1.1908). — Les expériences sur l'effet de la chaleur sur les iodures alcooliques, seuls ou en présence de diverses substances, ont montré que le cours probable de la réaction est le suivant :

1° La dissociation de l'iodure alcoolique en acide iodhydrique et en un dérivé éthylénique ou éthylidénique ;

2° S'il se forme un dérivé éthylidénique, il se convertit en un dérivé éthylénique ;

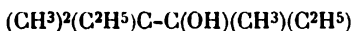
3° Il y a alors réduction du dérivé éthylénique par l'acide iodhydrique. Quand on le chauffe seul, l'iodure d'éthyle donne de l'éthane, de l'éthylène et un peu d'hydrogène ; mais en présence de zinc, il se fait aussi du butane en quantité proportionnelle à la quantité de zinc employée.

L'iodure de méthyle se décompose beaucoup moins rapidement que les autres iodures alcooliques, en donnant surtout du méthane et de l'éthylène; avec le zinc, il se fait aussi de l'éthane, mais avec le peroxyde de baryum, les produits principaux de la réaction sont l'oxyde de carbone, l'acide carbonique et le méthane.

Les iodures propyliques, normal et iso, chauffés seuls, ne fournissent que du propane, qui s'accompagne de propylène et d'hydrogène en présence de zinc ou de sodium.

A. HÉBERT.

Synthèse des alcools au moyen des composés organomagnésiens (III); M. I. KONOVALOF, K. MILLER et TICHITCHENKO (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 447-449; 1906, fasc. 2). — Dans un précédent travail (*Bull.* (3), t. 34, p. 256), l'un des auteurs a décrit le méthyléthyliso-amylcarbinol; on a obtenu un isomère de cet alcool, le méthyléthylamylcarbinol tertiaire



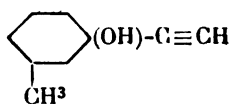
en condensant le bromure de Mg-amyle $(\text{CH}_3)^2(\text{C}^2\text{H}_5)\text{CMgBr}$ avec la méthyléthylcétone. — Eb. 165-166°; $d_4^{21} = 0.8323$; $n_D^{21} = 1.43407$, d'où $\text{MR} = 45.064$ (théor. 45.050).

Souvent, dans les synthèses des alcools à l'aide des composés de Grignard, on obtient, outre l'alcool formé par la réaction normale de synthèse, l'alcool corresp. à la cétone (ou à l'aldéhyde) employée. Dans certains cas, on n'obtient même que ce dernier alcool. Ainsi, l'action de MgICH_3 sur la fenchone fournit de l'alcool fenchylique au lieu d'alcool éthylfenchylique. De même, l'action des magnésiens des bromures tertiaires de butyle et d'amyle sur la benzophénone fournit du benzhydrol (rend^t 38.5 0/0 de la val. théor.) ou son éther (F. 110°).

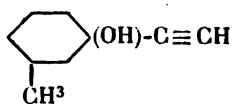
A. CORVISY.

Préparation du monomagnésiumacétylène et synthèses effectuées au moyen de ce corps; J. I. IOTSITCH (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 252-253; Proc.-verb. des séances, 1906, fasc. 2). — Pour obtenir le glycol biprimaire γ avec liaison acétylénique, l'auteur a pris le dibromodimagnésium-acétylène et le trioxyméthylène, mais, comme la réaction est très lente, il a fallu, pour préserver le composé magnésien de l'action de l'air, faire passer dans le ballon un courant d'acétylène pendant toute la durée de la réaction, cinq jours environ; après traitement usuel, le produit a été distillé sous pression réduite et l'on a obtenu deux composés: l'un, éb. 110-113°, est l'alcool propargylique; l'autre, f. 58°, est le glycol biprimaire γ : $\text{CH}^2\text{OH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}^2\text{OH}$.

La possibilité d'obtenir des dérivés acétyléniques monomagnésiens a été indiquée par Oddo (*Bull.* (3), t. 36, p. 682); mais l'auteur, en se plaçant dans les conditions décrites par Oddo, n'a obtenu que des acétylène-dimagnésiens; après une longue série d'expériences, il a reconnu que pour préparer des composés monomagnésiens sous la pression ordinaire, il faut, lors de la préparation même du composé organomagnésien à alcoyle saturé, faire passer un courant d'acétylène et laisser le composé dans une atmosphère d'acétylène. Au moyen de ce composé, l'auteur a pu préparer, outre l'alcool propargylique, deux autres alcools : avec la β -méthylcyclohexanone, l'alcool (I), f. 50-51°; éb. 188-190°; avec la menthone, l'alcool (II), éb. 96-98° sous 12 mm.



(I).



(II).

A. CORVISY.

La préparation synthétique du pétrole actif à partir des glycérides ; J. LEWKOWITSCH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4161-4162 ; 28.10.1907). — Les glycérides peuvent être transformés par distill. avec Zn en poudre en un mélange d'hydrocarbures qui présentent les propriétés du pétrole brut. L'huile de *Chaulmaugra*, fortement active, fournit par distill. des gaz non condensables à la temp. ord. et un « pétrole brut » fortement actif, que l'on peut fractionner dans le vide avec un très faible résidu; ces produits possèdent l'odeur caractéristique du pétrole. Ces recherches sont poursuivies et étendues à l'huile d'*Hydnocarpus*, de *Lukrabo*, et à des corps gras inactifs.

F. MARCH.

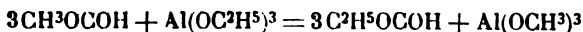
Action des alcoolates d'aluminium sur les aldéhydes ; nouveau mode de condensation des aldéhydes avec formation d'éthers-sels ; V. E. TICHITCHENKO (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 355-419 ; 1906, fasc. 2). — L'auteur fait précéder son travail d'un résumé historique de la question de la condensation des aldéhydes sous l'influence des divers réactifs.

Un mélange bien sec de paraformaldéhyde pulvérisée et d'un peu d'éthylate d'Al, $(C^2H^5O)^3Al$, abandonné à la température ordinaire dans un tube scellé, fournit peu à peu un liquide mobile dont la quantité augmente par chauffage à 60-70°, et qui est constitué par un mélange de formiate de méthyle et de formiate d'éthyle. Le premier de ces éthers est le produit type de la réaction de l'alcoo-

late d'Al sur la formaldéhyde; d'une façon générale, les aldéhydes saturées ou aromatiques sont condensées par les alcoolates d'Al avec formation de l'éther-sel de l'alcool et de l'acide correspondant à l'aldéhyde employée :

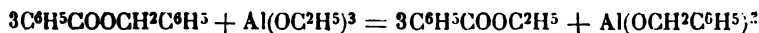


Quant au formiate d'éthyle, il a dû prendre naissance par la réaction :



Pour éviter cette réaction secondaire, on a pris, au lieu de l'éthylate, le méthylate d'Al; dans ce cas, la réaction se fait très facilement à la température du B.-M., et l'on peut éviter l'emploi de tubes scellés. La quantité de $Al(CH^3O)^3$ nécessaire est très faible par rapport à celle du trioxyméthylène. 156 gr. de ce dernier et 7 gr. de méthylate, fournissent 131 gr. d'éther. Le méthylate de Mg produit sensiblement le même effet. — Le résidu solide contient du formiate et de l'alcoolate non décomposé.

L'aldéhyde benzoïque réagit avec $(C^6H^5O)^3Al$ à la température ordinaire en donnant principalement (88 0/0 env.) de benzoate de benzyle, un peu d'aldéhyde benzoïque, d'alcool benzylique et de benzoate d'éthyle, ce dernier provenant de la double décomposition :



Ces produits sont séparés par distillation fractionnée dans le vide.

La réaction de l'aldéhyde acétique et de l'éthylate d'Al est très rapide à la température ordinaire, et si la proportion d'éthylate est un peu grande (depuis 7^{gr},5 d'éthylate pour 50 gr. d'aldéhyde), il faut refroidir au-dessous de — 20°. L'aldéhyde acétique éprouvant facilement des réactions de condensation, on peut prévoir que le produit sera plus complexe. L'auteur a fait diverses expériences pour déterminer l'influence de la proportion d'alcoolate, de la température et de la présence de l'eau. A mesure que la quantité d'alcoolate augmente, la proport. d'aldéhyde non altérée diminue, la proport. d'acétate d'éthyle formé augmente d'abord, puis diminue un peu; la quantité de produits résinifiés augmente avec celle de l'alcoolate. La présence de produits de condensation plus élevés montre que la réaction de $Al(OC^2H^5)^3$ sur l'aldéhyde se fait suivant deux directions : formation d'acétate d'éthyle et formation d'aldol. Ce dernier se décompose en aldéhyde crotonique et en eau; celle-ci décompose l'alcoolate en C^2H^5OH et $Al(OH)^3$.

Si l'on ajoute une trace d'eau à l'aldéhyde, il se produit surtout de l'aldol. Parmi les produits de la réaction, on a trouvé, outre l'aldéhyde non altérée, les substances suivantes : 1° acétate d'éthyle, 2° aldol, 3° aldéhyde crotonique, 4° alcool éthylique, 5° éther éthylique de l'ac. β -oxybutyrique, 6° acétine de cet éther, 7° mono-acétine du β -butylglycol, 8° diacétine du β -butylglycol, 9° acétal (?), 10° paraldéhyde (?), 11° ac. crotonique. Ces composés résultent, en général, de réactions connues.

Les sels neutres d'Al, surtout l'acétate, réagissent avec les éthers contenant le groupe OH et remplacent ce groupe par l'acétyle.

Mais, comme pour les aldéhydes formique et benzoïque, la formation d'éther-sel, ici d'acétate d'éthyle, est la réaction principale.

A. CORVISY.

Cétène; N. Th. M. WILSMORE (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1938-1942; 11.1907. — La substance gazeuse produite par l'action du fil de platine à chaud sur l'anhydride acétique et découverte par Stewart et par l'auteur (*Nature*, 1907, t. 75, p. 510) a été étudiée et on a constaté notamment qu'en faisant détoner un volume de ce gaz avec un excès d'oxygène, il se produit une contraction de 1,09 volume et que le gaz résiduel renferme 1,97 volume d'anhydride carbonique tandis qu'il a disparu 2,08 volumes d'oxygène. Les nombres correspondants pour un gaz de formule C^2H^2O doivent être 1 : 1 : 2 : 2. La valeur moyenne de la densité donne un poids moléculaire de 41,4 au lieu de 42.

Le gaz en question n'a pu être obtenu jusqu'ici privé d'acétylène et d'hydrocarbures plus élevés ; sa purification est rendue très difficile par sa tendance marquée à la condensation en un liquide brun.

Cette substance se combine directement avec l'aniline pour former l'acétanilide, avec l'orthotoluidine pour former l'acétylorthotoluidine, avec NH^3 liquide anhydre pour former l'acétamide, et avec les alcools éthylique et amylique pour former les éthers acétiques correspondants. Elle réagit avec le brome en donnant du bromure de bromacétyle. Comme il ne se produit pas d'autres substances, il semble que le corps soit un nouvel anhydride de l'acide acétique de formule $CH^2:CO$ ou $CH\equiv C-OH$ et qui constituerait le terme inférieur de la série du cétène. Avec de l'eau, le cétène donne principalement de l'acide acétique, mais il se forme en même temps une aldéhyde, probablement l'ald. glycolique.

A. HÉBERT.

Dérivés du tétraméthylglucose ; J. C. IRVINE et A. M. MOODIE (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 95-107; 1.1908). — Dans leurs études précédentes sur les sucres alcoylés, les auteurs ont étudié surtout les réactions qui produisent des dérivés de nature glucosidique et beaucoup de ces composés ont présenté des relations avec les dérivés correspondants des sucres non alcoylés de la même famille. Actuellement, leur travail est étendu au tétraméthylglucose pour déterminer si l'analogie persiste aussi pour des dérivés regardés généralement comme non glucosidiques. Les résultats ont montré que le tétraméthylglucose fournit les réactions caractéristiques du glucose; et, d'autre part, les rotations optiques des produits obtenus sont comparables à celles des composés correspondants non alcoylés.

La tétraméthylglucose-oxime, qui était obtenue sous forme de mélange des formes α et β , f. à 61-68°, présente en solution méthylique une rotation spécifique de $+25^{\circ},9$, sans multirotation. La constitution de ce composé, d'après la façon dont il se comporte par alcoylation et hydrolyse, montre qu'il ne possède pas la structure d'une oxime normale, mais qu'il est produit par la réaction du sucre sous ses formes γ -oxydiques. Des raisons semblables tendraient à faire croire que la tétraméthylglucosanilide possède aussi un chaînon γ -oxydique et n'est pas dérivée d'une alcoyloxyaldéhyde. Ce composé fond à 135° et possède la rotation $[\alpha]_D +229^{\circ},5$ en solution acétonique.

Le *tétraméthylchloroglucose* et le *tétraméthylbromoglucose* étaient obtenus sous forme de sirops incristallisables que leurs réactions rapprochent étroitement des composés tétracétylés correspondants. Le traitement à l'alcool méthylique et à l'oxyde d'argent les transformait rapidement en un mélange d' α et de β -tétraméthyl-méthylglucosides, d'où il suit que ces corps devaient consister en mélanges des formes α et β .

Les essais faits pour obtenir les acétals dérivés du tétraméthylglucose ont été infructueux et l'application de la réaction de Grignard n'a conduit à aucun résultat.

Presque toujours, les dérivés étudiés indiquent que le sucre alcoylé réagit invariablement dans la forme γ -oxydique; mais cette chaîne caractéristique paraît être absente dans la tétraméthylglucose-hydrazone.

Au cours de ce travail, on a constaté que la méthode d'alcoylation à l'oxyde d'argent peut être facilement appliquée à la méthylation des différents types d'oximes, ce qui conduit à une méthode

convenable de détermination des hydroxyles contenus dans ces composés.

A. HÉBERT.

Solubilité de l'acide stéarique dans l'alcool éthylique à 0°; W. H. EMERSON (*Am. chem. Soc.*, t. 39, p. 1750-1756; 12.07). —

L'acide stéarique employé, après purification préalable par cristallisations dans l'alcool, fondait à 69°1-69°4. Les mesures présentent une certaine difficulté par suite de la formation de solutions sursaturées. L'auteur a trouvé que 100 cc. d'alcool à 95 0/0 dissolvaient 0,1123 gr. d'acide stéarique, à la température de 0°.

Pour déterminer de petites quantités d'acide stéarique, l'auteur recommande d'ajouter un poids connu d'acide pur de manière que la quantité totale d'acide soit d'environ 0,7 gr. pour 100 cc. d'alcool ou 0,5 gr. pour 50 cc.

O. BOUDOUARD.

Données nouvelles au sujet de la préparation de l'acide adipique par oxydation du cyclohexanol; N. D. ZÉLINSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 472-473; Proc.-verb. des séances; 1906, fasc. 3). — Pour préparer l'ac. adipique, il convient d'oxyder le cyclohexanol par MnO^+K à la température ordinaire; 100 gr. d'alcool fournissent 135 à 140 gr. (au lieu de 146 gr.) d'ac. adipique pur, f. 153°.

A. CORVISY.

Rôle des hydrures métalliques dans les réactions réductrices; données nouvelles pour établir la composition de quelques graisses et huiles de poisson; S. FOKINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 419-447; 1906, fasc. 2). — Les premières réductions des acides organiques par voie d'électrolyse ont été effectuées par C. Marie (*Bull. (4)*, t. 3, p. 202; *C. R.*, t. 136, p. 1331) et par Petersen (*Zeitschr. f. Electrochemie*, 1905, t. 34, p. 549). Ces deux auteurs ont trouvé que la nature de la cathode n'a pas d'influence sur la vitesse ni sur l'ampleur de la réaction, qui est d'ailleurs très lente et incomplète; cela n'est pas exact.

Pour la réduction des acides non saturés comme l'ac. oléique, l'auteur a modifié les dispositifs de Petersen et a pu obtenir une meilleure utilisation de l'énergie électrique. L'emploi comme dissolvant de l'acétone au lieu de l'alco. éthylique présente cet avantage de ne pas donner lieu à la formation d'éthers-sels, ce qui permet de suivre la production d'ac. stéarique par l'élévation du pt de fusion de l'acide gras, sans qu'il soit besoin de faire une saponification par un alcali. Après diverses tentatives infructueuses faites

avec des cathodes de charbon, l'auteur a établi que *pour obtenir la réaction il faut la présence de Ni déposé d'avance sur la cathode ou bien ajouté à l'état de sel (p. ex. NiSO_4) au voisinage de l'anode* (dans ce dernier cas, Ni se dépose sous forme de poudre noire sur la cathode). La réaction paraît être due à H occlus dans le métal de la cathode ; aussi, obtient-on les mêmes effets avec Pd, Pt, Co, Cu ; comme Fe (non recouvert de Fe pulvérulent) n'agit pas, on employait généralement comme cathode un réseau de fils de fer qu'on recouvrait du métal à étudier (noir de Pt, de Pd, Co pulvérisé, dépôt de Cu). Les autres métaux étudiés : Ag, Pb, Hg, Mn, Cr, Zn, Bi, Tu, V, Al, n'ont fourni que des résultats négatifs. Par conséquent, *ce sont les mêmes métaux que ceux qu'ont employés Sabatier et Senderens qui, dans l'électrolyse, jouent le rôle d'hydrogénants.*

Faisant passer un mélange de H et de vapeurs d'oléate d'amyle (relativement volatil) dans un tube rempli d'amiante platinée, on obtient facilement de l'ac. stéarique.

L'ac. oléique en sol. alcoolique est réduit en ac. stéarique par Zn et SO_4H_2 en présence de Pd, de noir de Pt, de Ni métallique obtenu par réduction de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à 360° , par Mg et SO_4H_2 ou HCl en présence de Ni ou de Co provenant de la réduction de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ou $\text{Co}(\text{OH})_2$ à 360° . Ainsi, au moyen du couple électrique formé par Zn (ou Mg), d'une part, et par Pd, Pt, Ni ou Co, d'autre part, la réduction de l'ac. oléique en ac. stéarique se fait plus ou moins facilement, suivant la position du dernier métal dans la série Pd, Pt, Ni, Co, Cu, Fe, etc.

La réduction de l'ac. oléique a pu être réalisée par d'autres méthodes qui reposent aussi sur l'absorption de H occlus par les métaux. A une sol. d'ac. oléique dans l'alcool, on a ajouté du Pd qui avait été saturé de H à la température ordinaire et en faisant passer un courant de H dans le liquide maintenu au voisinage de l'éb., on a obtenu de l'ac. stéarique ; Ni provenant de la réduction de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ agit d'une façon analogue à Pd.

L'électrolyse n'est donc pas indispensable pour produire ces réductions ; mais comme elle entretient le métal dans un état de sursaturation par rapport à H, la réaction se continue et devient bien plus complète que dans les autres méthodes où l'on n'opère qu'à des températures peu élevées. La réduction électrolytique paraît pouvoir s'employer dans tous les cas étudiés par Sabatier et Senderens, c.-à-d. pour les composés cycliques non saturés (terpènes, carbures aromatiques), pour les dérivés nitrés et nitrosés,

les aldéhydes, les cétones, les dérivés des groupes de l'indigo, de la quinoléine, de la pyridine, du furfurane, du pyrrol, du thiophène, etc.

Jusqu'ici, l'auteur a employé avec succès l'électrolyse ou les couples galvaniques pour la réduction des acides gras provenant des huiles de lin, de ricin, de foie de morue, de bois de Chine et des huiles elles-mêmes, pour la réduction de l'alcool allylique, des acides fumarique, cinnamique, crotonique et angélique, du nitrobenzène, des dérivés bromés des acides gras, de CCl_4 , etc.

Quand on réduit l'huile de lin, elle devient de moins en moins siccative, et il arrive un moment où elle ne contient plus d'ac. linoléique et ne peut plus fournir d'ac. hexabromostéarique $\text{C}^{18}\text{H}^{30}\text{Br}^6\text{O}^2$. Toutefois, l'auteur n'a pu séparer l'ac. tétrabromostéarique cristallisé, ce qui confirme son idée que l'ac. linéique de l'huile de lin est un isomère (peut-être un stéréo-isomère) de l'ac. linéique contenu dans les huiles de chanvre, de tournesol, de pavot, etc.

L'huile de bois de Chine fournit un troisième isomère de l'ac. linéique, qu'on avait appelé l'ac. élœomargarique parce qu'on le croyait contenir 17 C; par réduction, il est transformé en ac. stéarique. La réduction de l'huile de ricin fournit de l'ac. oxystéarique $\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^3$.

On a de même soumis à la réduction le mélange des acides gras de l'huile de foie de morue; le produit a d'abord été fractionné par fusion, puis par transformation en sels et cristallisation; on a pu séparer l'acide $\text{C}^{21}\text{H}^{42}\text{O}^2$, un mélange en quantités égales des acides $\text{C}^{19}\text{H}^{38}\text{O}^2$ et $\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2$, et enfin l'acide $\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2$ isomère de l'ac. stéarique. $\text{C}^{19}\text{H}^{38}\text{O}^2$ peut provenir de l'ac. jécoléique $\text{C}^{19}\text{H}^{36}\text{O}^2$ et $\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2$ de l'ac. jécorigue $\text{C}^{18}\text{H}^{30}\text{O}^2$. Il ne paraît pas y avoir dans l'huile de foie de morue d'acide contenant plus de 21 C; peut-être y en a-t-il à 20 C.

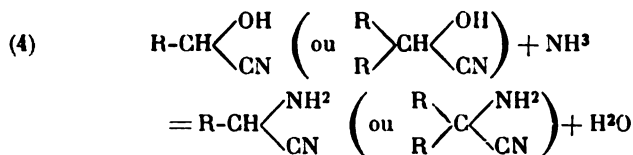
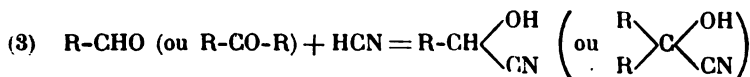
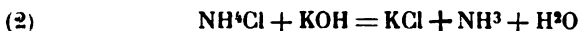
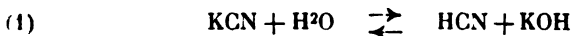
L'ac. crotonique est réduit en ac. butyrique, difficilement par Pd hydrogéné, facilement par le couple Mg-Pd, par l'électrolyse ou par passage des vapeurs sur l'amiant nickelée. L'ac. cinnamique n'est presque pas réduit par Pd hydrogéné; mais par le couple Zn-Pd et mieux encore par l'électrolyse, il est transformé en ac. hydrocinnamique.

Ces qq. exemples suffisent pour montrer l'importance de la nouvelle méthode de réduction, son utilité pour la détermination de la constitution de diverses matières organiques et son application dans la pratique analytique.

A. CORVISY.

Sur une nouvelle méthode générale de synthèse des α -amino-acides; N. D. ZÉLINSKY et G. STADNIKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 473-475; Proc.-verb. des séances; 1906, fasc. 3). — La méthode consiste à faire agir, dans des conditions qui varient avec la nature chimique des substances employées, des quantités moléculaires de KCN et de NH^4Cl en sol. dans l'eau ou dans l'alcool aqueux sur les aldéhydes et les cétones des séries grasse, aromatique ou hydro-aromatique.

Se basant sur ce fait que le degré de dissociation électrolytique de KCN en sol. aq. est assez grand à la température ord., les auteurs espéraient réaliser les réactions :



L'équilibre (1) en présence de la cétone ou de l'aldéhyde sera détruit par l'enlèvement de HCN, et en même temps se produira la réaction (2), et comme NH_3 réagit facilement avec les cyanhydrines les phénomènes exprimés par (1) et (2) se font complètement; on doit donc s'attendre à la production de l'amino-nitrile en quant. théor. suivant (3) et (4), d'où l'on passe facilement à l'amino-acide.

On pourrait toutefois supposer un autre mode de transformation, si l'on admet que sous l'influence des aldéhydes ou des cétones la réaction $\text{KCN} + \text{NH}^4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{NH}^4\text{CN}$ est totale; il faudrait dans ce cas adopter l'explication de Lioubavine sur le rôle de NH^4CN dans la synthèse des amino-acides (voir *Bull.* (3), t. 26, p. 91). Mais dans les conditions actuelles, dans un milieu alcalin, la formation de NH^4CN est peu probable, d'autant plus que ce corps en sol. doit être fortement hydrolysé.

La nouvelle méthode permet de réaliser d'une façon commode la synthèse des α -amino-acides. Le rend. est bien meilleur qu'en partant de HCN libre et de la cétone (ou de l'aldéhyde) ou bien de la cyanhydrine qu'on traite par une sol. alcoolique de NH_3 . Dans

la plupart des cas, la réaction se fait sans qu'il soit nécessaire de chauffer.

Si l'on part d'une aldéhyde qui éprouve facilement la réaction en milieu alcalin, il faut opérer en refroidissant peu à peu, dans la sol. d'aldéhyde dans NH_4Cl , la solution en quant. moléculaire.

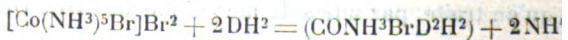
On a préparé ainsi : l'ac. amino-isobutyrique (réaction de théorie), l'ac. phénylamino-acétique (60 0/0), l'ac. pentane-aminocarbonique-3 (60 0/0), l'ac. cyclohexanocarbone-3 (93 0/0), l'ac. méthyl-1-cyclohexane-amino-3 (52 0/0) et l'ac. hexahydrophénylamino-acétique (80 0/0) de l'aldéhyde hexahydrobenzoïque.

L'influence des acides et des alcalis sur la formation de l'acétoxime ; E. BARRETT et A. LAPV (*Soc.*, t. 93, p. 85-93 ; 1.1908). — A 0° et à une dilution d'une demi-molécule-gramme d'acétone et d'hydroxylamine pour 4 molécules d'acide, la formation de l'oxime est minima quand il n'existe ni acide, ni alcali. L'accélération causée par la soude est presque proportionnelle à la concentration de ce dernier. L'accélération due à l'acide chlorhydrique est aussi proportionnelle à sa concentration et augmente rapidement jusqu'à ce qu'il existe en solution une demi-molécule-gramme d'acide ; elle atteint alors sa valeur primitive. Avec une proportion d'acide plus élevée, la vitesse de formation tombe brusquement et atteint une valeur presque constante quand il existe en présence d'acide une demi-molécule-gramme d'acide.

Avec l'acétaldéhyde, on obtient des résultats analogues. Les auteurs font remarquer que leurs expériences étaient faites avant l'apparition du récent mémoire de Johnson sur un sujet analogue (*Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 38, p. 258).

Sur les cobalti-dioximines ; L. TSCHUGAEFF (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 40, p. 3498 à 3504 ; 1907). — L'auteur a décrit précédemment les combinaisons cobaltiques de la classe des oximes. On trouve dans ces combinaisons reviennent les formules $[\text{CoNH}^3\text{C}_2\text{D}^2\text{H}^2]$ et $[\text{CoD}^2\text{H}^2\text{C}_2\text{D}^2\text{H}^2]$ symbolisant par DH^2 la diméthylgloxime $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CH}_3$.

Il a reconnu depuis que la combinaison bromée s'obtient par la même méthode que les précédentes, c'est-à-dire en présence du bromure bromopentamine-cobaltique sur la dioxime

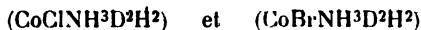


Cette combinaison bromée cristallise en belles aiguilles d'un brun rouge; elle conduit très mal le courant et ne réagit qu'avec lenteur sur le nitrate d'argent.

Le nitrate nitratopentamine n'exerce pas sur la diméthylglyoxime une action parallèle à celle du chlorure ou du bromure; le produit de la réaction est un nitrate diaminocobaltique $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{D}^2\text{H}^2]\text{NO}_3$ et non le dérivé attendu $(\text{CoNH}_3\text{-NO}_2\text{-D}^2\text{H}^2)$.

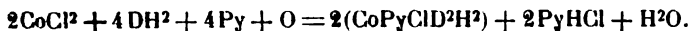
L'iodure roséocobaltique $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}^2\text{O}]\text{I}_3$ réagit aisément sur la diméthylglyoxime, en présence d'un excès d'acide acétique, et donne abondamment la combinaison iodée, $[\text{CoNH}_3\text{ID}^2\text{H}^2]$, en belles aiguilles d'un brun sombre. Traité par l'ammoniaque, cet iodure change de couleur et se convertit en quelques minutes en iodure ionisable et biammonié $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{D}^2\text{H}^2]\text{I}$. Il est à noter que le chlorure et le bromure roséocobaltiques ne donnent pas avec la diméthylglyoxime une réaction semblable à celle de l'iodure.

Les sels tétramine se conduisent comme les sels pentamine-cobaltiques; ainsi, les sels praséo donnent les dérivés



En somme, toutes ces actions constituent une méthode assez générale pour préparer des combinaisons complexes et non ionisées, de la forme $[\text{CoNH}_3\text{XD}^2\text{H}^2]$.

Une autre méthode s'applique aux cobaltamines de la série pyridique; elle est basée sur l'oxydation par l'air d'un mélange de sel de cobalt, de diméthylglyoxime et de base pyridique en liqueur alcoolique :



La base peut être la pyridine, l' α -picoline, l'isoquinoléine, l'acridine, etc.; à la place du chlore, on peut substituer Br, I, NO_2 , SCN, NCO, N^3 , et d'autres dioximes à la place de la diméthylglyoxime.

Dans tous les cas examinés, les corps obtenus sont cristallins bruns ou rougeâtres, très peu solubles, même dans l'eau et non électrolytes.

H. COPAUX.

Le groupe triazo (1^{re} partie). Acide triazo acétique et triazo-acétone (acétonylazo-imide); M. O. FORSTER et H. E. FIERZ (Chem. Soc., t. 93, p. 72-85; 1.1908). — Les propriétés intéressantes présentées par le groupe triazo quand il se rencontre dans

le complexe $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{N}^3 \\ | \\ -\text{CO} \end{array}$ a conduit les auteurs à préparer les types les plus simples de cette classe, l'acide triazo-acétique et la triazo-acétone.

L'*acide triazo-acétique* $\text{N}^3\text{-CH}^3\text{-CO}^2\text{H}$ est une substance incolore qui cristallise en tables brillantes, transparentes, hygroscopiques, f. à 16° ; c'est un acide fort, à odeur faible rappelant celle de l'acide butyrique, mais moins piquante, et détonant modérément, mais avec production de lumière quand on le jette sur une plaque de fer chaude. Le *sel d'argent* $\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^2\text{N}^3\text{Ag}$, cristallise de l'eau bouillante en aiguilles brillantes et incolores qui se décomposent lentement par exposition à la lumière; l'*éther éthylique* $\text{C}^4\text{H}^7\text{O}^2\text{N}^3$, est une huile limpide incolore bouillant à 45° sous 2 mm. et qui possède une faible odeur rappelant celle du chloroforme plutôt que celle de l'acétate d'éthyle. La *triaz-acétamide* $\text{N}^3\text{.CH}^3\text{.CO.NH}^2$, cristallise du benzène en grandes aig. brillantes incolores, f. à 58° .

Les dérivés de l'acide triazo-acétique sont beaucoup plus lents dans leur réaction avec l'acide sulfurique concentré que les autres composés contenant le groupe triazo; cependant, quand on les agite avec cet acide, il se dégage de l'azote. Une solution neutre de triazo-acétate de potassium peut bouillir sans subir de transformation; mais en présence d'alcali libre, deux tiers de l'azote azidique sont éliminés à l'état élémentaire, le reste se séparant à l'état d'ammoniaque.

La *triaz-acétone* (*acétonylazo-imide*) $\text{N}^3\text{.CH}^3\text{.CO.CH}^3$, est une huile limpide, incolore, bouillant à 54° sous 2 mm. de pression; cette substance fraîchement préparée présente une très faible odeur de chloracétone, puis acquiert une odeur de carbylamine après quelques jours. Elle est peu soluble dans l'eau et quand on l'agite avec la potasse aqueuse diluée, dégage de l'azote, ce dégagement étant presque explosif quand on emploie une solution à 40 0/0 d'alcali; versée sur une plaque de fer chaude, cette matière détone faiblement avec production de lumière; l'acide sulfurique concentré la décompose immédiatement. La *semicarbazone* $\text{C}^4\text{H}^8\text{ON}^6$ cristallise de l'eau chaude ou de l'alcool absolu en grandes aiguilles brillantes qui fondent sans décomposition à 152° .

Les triazo-dérivés de l'acétone et de l'éther acétique ont été préparés par l'action de l'azoture de sodium sur les dérivés chlorés correspondants. Les auteurs continuent l'étude des produits dérivés des sels de l'acide azothydrique et des composés halogénés des acides, éthers, cétones, aldéhydes et alcools.

A. HÉBERT.

Influence des catalyseurs sur la formation des anilides; **N. MENSCHOUTKINE** (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 285-293; 1906, fasc. 2). — Dans un travail précédent (*Bull.* (3), t. 32, p. 1102), l'auteur a déterminé l'influence de la présence des hydracides sur la vitesse de formation des amides et des anilides par action des acides sur l'ammoniaque, les amines, les anilines. Ses nouvelles expériences, exécutées au point de vue quantitatif, ont pour but de déterminer d'une façon plus précise les lois de ces actions. On opérât sur des sol. contenant 1 mol. gr. d'ac. acétique dans 1000 cc. d'anilines en présence de quant. moléc. d'hydracide, à la température de 182° dans des vapeurs de parabromotoluène.

L'acétylation des anilines dans les conditions indiquées se fait en l'absence d'hydracide suivant l'équation des réactions bimoléculaires, mais l'addition d'une petite quantité de catalyseur suffit pour l'amener au type des réactions unimoléculaires définies par l'équation

$$K = \log \frac{A-x}{A} \cdot \frac{1}{t}$$

La valeur de la const. K augmente assez régulièrement avec la quant. de catalyseur ajoutée. Par exemple, pour l'acétylation de la métatoluidine, la valeur de la const. K est 0,0236 avec 0,2 mol. de HCl; elle augmente de 0,00342 pour 0,1 mol. de HCl, jusqu'à 2 mol. de HCl. Des divers hydracides catalyseurs, c'est HI qui, proportionnellement, a la plus grande influence. Il est à remarquer que tout en agissant sur la valeur absolue de la const., la nature du milieu et du catalyseur n'influe pas sur les rapports des valeurs de K; ces rapports dépendent de la structure des anilines étudiées, et aussi bien de la position que de la nature des chaînes latérales.

A. CORVISOY.

Action de l'acide dichloracétique sur l'aniline et ses homologues; **Swan OSTROMISSELSKY** (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4972-4979; 28.12.1907). — L'auteur montre que, contrairement à ce qui avait été admis par G. Heller (*Ann. Chem.*, t. 332, p. 247-304), l'acide dichloracétique réagit sur l'aniline et ses homologues de la même manière et il fournit une explication qu'il juge irréfutable sur le mécanisme de la réaction, pour lequel nous renvoyons aux formules développées du mémoire original.

L'acide dichloracétique réagit sur l'o.-toluidine au B.-M. pour
SOC. CHIM., 4^e SÉR., T. IV, 1908. — **Trav. étrang.** 63

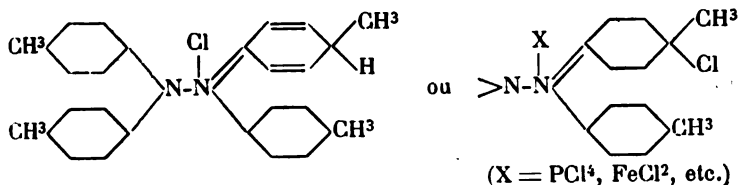
donner de l'*o*.-tolyl-*o*.-méthylimésatine et de l'acide *o*.-méthylaminophényl-*o*-toluido-acétique ($C^{16}H^{14}ON^2$ et $C^{16}H^{16}O^2N^2$; le premier de ces composés est en feuillets jaune d'or, f. 225°; il donne, par l'action de HCl, l'*o*.-méthylisatine connue, f. 266°; le second, dont l'auteur a déterminé la constitution, se comporte comme un acide carboxylique et en même temps comme une amine aromatique primaire; il fond à 239-240°. Il est diazotable et donne un dérivé benzoylé, en aig. brillantes, f. 110°. L'acide ci-dessus paraît être identique à la substance décrite par P. J. Meyer (*Bull.* (2), t. 41, p. 52) comme acide di-*o*-toluido-acétique; ce dernier, qui n'a pas été isolé, doit cependant prendre naissance comme premier produit de la réaction.

En ce qui concerne l'action de l'acide dichloracétique sur la *p*.-toluidine, la *p*.-tolyl-*p*.-méthylimésatine qui se forme a déjà été isolée par Meyer; l'auteur confirme les observations de ce dernier et ajoute que le F de la *p*.-méthylisatine qui en dérive est 187° et non 155° comme cela a été indiqué sans doute par erreur par Bauer (*D. ch. G.*, t. 40 (1907), p. 2661). Avec l'aniline et l'acide dichloracétique, l'auteur a obtenu la *phényl-imésatine* déjà connue, laquelle fournit, par traitement avec de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, de l'isatine.

F. REVERDIN.

Contribution à la connaissance des hydrazines et des amines tertiaires aromatiques (III); H. WIELAND (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4260-4281; 26.10.1907). — L'auteur a repris l'étude des color. intenses, mais instables qu'il a observées dans l'action des ac. sur la tétraphénylhydrazine et sur la tétra-*p*.-tolylhydrazine (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 1081 et 1310; 1907). Celle-ci, qui présente l'avantage de ne pas subir comme la tétraphénylhydrazine la transposition benzidinique, a été préparée par oxydation à l'aide de MnO^4K de la di-*p*.-tolylamine en sol. acétonique. En sol. dans des solvants indifférents, elle fournit avec HCl sec ou SO^4H^2 des sels violets, formés par l'addition d'une mol. d'ac. à une mol. d'hydrazine, très instables et décomp. par l'eau et surtout par les alcalis en régénérant l'hydrazine; elle donne encore des produits d'addition avec PCl^5 (fines aig.), avec $SbCl^5$ (grandes aig. à reflet vert, f. à 107° avec décomp., très stables) avec $SnCl^4$, $FeCl^3$, $AlCl^3$, $ZnCl^2$ et le chlorure de thionyle, qui possèdent tous la même couleur violette, sont décomp. par l'eau et les alcalis, mais sont en général bien crist. et plus stables à l'air que les sels précédents. Ces comp. sont sol. dans $CHCl^3$, l'alc., l'acétone, mais rapidement décomp. par

ces deux derniers ; leur constitution peut être représentée par les formules :



La tétra-*p*-tolylhydrazine fixe 3 at. de Br en donnant le comp. $\text{C}^{18}\text{H}^{28}\text{N}^2\text{Br}^3$, aig. se décomp. à 58° ou au bout de quelques heures en une masse poisseuse ; CHCl^3 à la temp. ord., l'eau ou CO^3Na^3 le décomposent avec formation de bromhydrate de *p*-ditolylamine et de dibromo-*p*-ditolylamine. Avec l'iode on obtient aussi un *periodure*, aig. vertes, se décomp. à 113° , peu sol. ; l'ac. acétique fournit à chaud un acétate violet, se décomp. immédiatement en donnant un comp. vert bleu non étudié.

L'at. de N tertiaire ne réagit pas de même dans les amines. La triphénylamine se dissout dans l'ac. SO^4H^2 conc. et froid sans donner aucune color. ; elle se colore en bleu intense à chaud en prés. d'acide acétique. Elle est indifférente vis-à-vis des réactifs précédents ; avec Br à -18° on obtient une *tri-p*-bromotriphénylamine $\text{C}^{18}\text{H}^{12}\text{NBr}^3$, f. à $143-144^\circ$. La tri-*p*-tolylamine ne réagit pas avec les ac. SO^4H^2 , HCl, acétique bouill. ; par contre elle donne des produits d'addition crist., doués d'une color. intense bleu foncé, très semblables aux précédents, mais moins stables, avec PCl^5 , SbCl^5 (aig. f. à 116° avec décomp.) et avec Br (aig. f. à 40° avec décomp.) ; ce dernier dér. se décompose à l'air en donnant de la dibromo-*p*-tritolyamine.

F. MARCH.

« **Acylogènes** » et thiocarbamides ; A. E. DIXON et J. TAYLOR (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 18-30 ; 1.1908). — Continuant leurs recherches sur le même sujet (*Chem. Soc.*, 1907, t. 91, p. 912 ; voir aussi Dixon et Hawthorne, *Chem. Soc.*, 1907, t. 91, p. 122), les auteurs ont étudié de nouveau la façon dont se comportent certains chlorures acylés avec les thiocarbamides allylsustitués et la phénylthio-urée avec les haloïdes acylhalogénés.

Le chlorure d'acétyle se combine avec l'allylthiocarbamide pour former le corps $\text{C}^3\text{H}^5.\text{NH}.\text{C}(\text{NH})\text{S}.\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$, HCl, cristaux blancs, f. à $103-104^\circ$. En enlevant l'halogène acide combiné par les alcalis dilués, le groupe acétyle émigre avec production de la substance $\text{C}^3\text{H}^5.\text{NC}^2\text{H}^3\text{O}.\text{CS}.\text{NH}^2$, f. à 96° , qui subit par la fusion une trans-

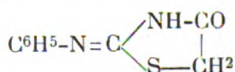
formation en $C^3H^5.NH.CS.NH.C^2H^3O$, f. à 73-74° formes isomériques, la première seule est basique.

Avec l'*ab*-phényllallylthiourée, le chlorure d'*ac*-N-phénylpropylène- ψ -thio-urée (Prager, *D. chem.* p. 2992; *Bulletin* (3), t. 3, p. 913). Le chlorocarbonate donne avec l'*ab*-phényllallylthio-urée le composé



f. à 87°; par traitement à l'eau, ce corps subit l'halogène acide et le groupe carboxyméthylé élimine pour former la substance $C^3H^5.N(CO^2CH^3).CS-NHC^6H^5$. Le chlorocarbonate d'éthyle se comporte d'une façon semblable; son chlorhydrate correspondant fond à 96° et donne, par l'eau, la thiocarbamide trisubstituée correspondant à d'un produit huileux non basique.

Le chlorure de chloracétyle et le bromure d' α -bromoacétyle réagissent rapidement sur la phénylthio-urée, mais les composés d'addition; deux molécules d'hydracide dont l'une demeure combinée avec le produit, constituent une molécule fermée constitué par la phénylthiohydantoïne



ou son homologue méthylique.

Le chlorure d'acétyle se combine avec la benzylthio-urée $NH^2.C(NH).S.CH^2C^6H^5$ en fournissant le chlorhydrate d'acétylthio-urée; de même le chlorure de benzyle s'unit avec l'acétylthio-urée; mais on n'a pu établir que les composés obtenus sont identiques ou isomériques par suite de la façon avec laquelle ils se décomposent en donnant du méthylène.

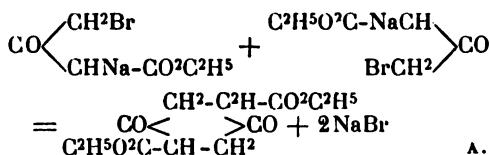
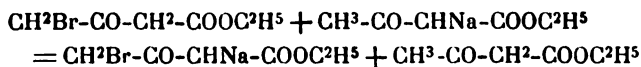
Sur la catéchine; St. von KOSTANECKI et V. I. G., t. 40, p. 4910-4912; 28.12.1907). — L'éther tétraméthylique de la catéchine (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 28, p. 1000) bien à la caractérisation des catéchines de diverses sortes; son dérivé monobromé, traité par le zinc en poudre et d'un alcali, régénère l'éther tétraméthylique. Les autres composés par le dérivé mono-iodé par l'action de l'iode sur le dérivé tétraméthylique additionné d'une solution d'acide iodique. Ce composé est en longues aiguilles blanches.

193°; H^2SO^4 conc. le dissout en jaune passant au violet; son *dérivé acétylé* est en aig. fines, f. 189°. Il se comporte comme le *dérivé monobromé*.

D'autres dérivés halogénés de la phloroglucine ont été examinés par les auteurs au point de vue de l'élimination de l'halogène; l'éther pentaméthylque de la maclurine monobromée a donné, par l'action du zinc en poudre en présence d'alcali, l'*éther pentaméthylque de la leuco-maclurine*; l'*éther triméthylque de la phloroglucine dibromée*, prismes, f. 132-133°, a donné l'*éther triméthylque de la phloroglucine*.

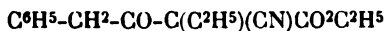
F. REVERDIN.

Sur un mode de synthèse de l'acide tétrahydroquinonedicarbonique; I. A. TRÉPHILIEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 343-348; 1906, fasc. 2). — En traitant l'éther de l'ac. γ -bromoacétylacétique par l'éther acétylacétique sodé, l'auteur a obtenu, au lieu de l'éther métronique, l'éther de l'acide tétrahydroquinonedicarbonique. Se basant sur diverses considérations, il explique cette formation par les réactions suivantes :

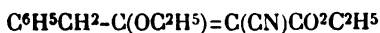


A. CORVISY.

α -Cyano- γ -phénylacétylacétate d'éthyle; A. R. SMITH et J. F. THORPE (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1899-1907; 11.1907). — Les auteurs reprennent l'étude de l' α -cyano- γ -phénylacétate d'éthyle qui a été décrit autrefois par M. Haller comme un liquide et qui a été obtenu plus récemment par lui sous la forme d'une substance cristalline bien définie fusible à 25° et distillant sans décomposition à 178° sous 20 mm. C'est un acide fort, décomposant facilement les carbonates et donnant des sels qui peuvent recristalliser dans l'eau sans subir de dissociation. Les sels alcalins ne réagissent pas avec les iodures alcoylés; mais quand on traite le sel d'argent en solution étherée anhydre par l'iodure d'éthyle, on obtient un mélange d' α -cyano- γ -phényl- α -éthylacétylacétate d'éthyle

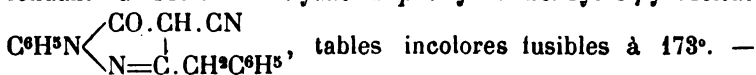


et d' α -cyano- β -éthoxy- γ -phénylcrotonate d'éthyle

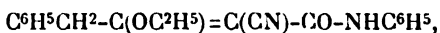


Le premier de ces corps constitue un liquide bouillant à 190-191° sous 20 mm. et le second une substance cristallisée en prismes incolores fondant à 66°. Les auteurs ont décrit des dérivés caractéristiques de l' α -cyano- γ -phénylacétylacétate d'éthyle et des deux formes de ses dérivés éthylés.

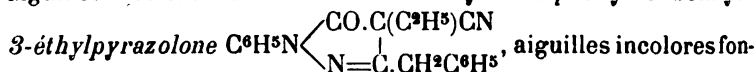
α -Cyano- γ -phénylacétylacétanilide, longues aiguilles incolores fondant à 145°. — Cyano-4-phényl-1-benzyl-3-pyrazolone



α -Cyano- β -éthoxy- γ -phénylcrotonanilide



prismes rhombiques incolores fondant à 85°. — α -Cyano- α -éthyl- γ -phénylacétylacétanilide $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}^2\text{H}^5)(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}^6\text{H}^5$, aiguilles incolores fusibles à 129°. — Cyano-4-phényl-1-benzyl-



dant à 167°.

A. HÉBERT.

Synthèse de l'*o*-nitrotriphénylméthane; A. KIEGL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4937-4942; 28.12.1907). — Le *m*- et le *p*-nitrotriphénylméthane s'obtiennent facilement en condensant l'aldéhyde nitrobenzoïque correspondante avec le benzène, mais il n'en est pas de même pour le dérivé ortho; on obtient, en revanche, ce produit en faisant réagir, par la méthode de Friedel-Crafts, le chlorure d'*o*-nitrobenzylidène sur le benzène. Le chlorure lui-même a été préparé par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'aldéhyde *o*-nitrobenzoïque en solution dans le benzène desséché. C'est un liquide jaune citron, éb. 143-144° sous 12 mm. P. Il se forme en petite quantité un produit secondaire, ins. dans l'alcool et l'éther, qui, d'après les recherches des auteurs, est l'oxyde d' α -chloronitro-2-benzyle $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)\text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)$. Ce composé, bouilli avec de l'alcool, fournit l'acétate diéthylique de l'aldéhyde *o*-nitrobenzoïque, huile jaune-vert, éb. 154-156° sous 18 mm.

En dissolvant le chlorure d'*o*-nitrobenzylidène dans du benzène débarrassé de thiophène et introduisant peu à peu du chlorure d'aluminium, on retire, après deux ou trois jours, du produit de la réaction 55 à 70 0/0 du rendement théorique en *o*-nitrotriphénylméthane qu'on purifie le mieux en lavant la solution benzénique avec H^2SO^4 conc., puis en faisant cristalliser le résidu laissé par le benzène dans l'alcool éthylique ou méthylique. Feuilletés faib.

jaunes, f. 93-94°, sol. à chaud dans l'alcool et la ligroïne, fournissant par réd. l'aminotriphénylméthane connu. F. REVERDIN.

Sur le propylheptaméthylène; N. D. ZELINSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 473; Proc.-verb. des séances; 1906, fasc. 3). — Le propylheptaméthylène a été obtenu par la réduction à la température ordinaire de l'iodure corresp. au propyl-1-cycloheptanol-1. Ce dernier bout à 104-106° sous 18 mm. et fut obtenu par la condensation de l'iodure de magnésium-propyle avec la subérone. Le propylheptaméthylène a les const. suivantes :

Eb. 183-184° sous 756 mm.; $d_4^{18} = 0,8175$; $n_{18} = 1,4502$, d'où $MR = 46,04$ (théor. 46,03 pour $C^{10}H^{20}$). A. CORVISOY.

Sur les méthylcyclohexènes isomères; N. D. ZELINSKY et I. GOUTTA (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 476-477; Proc.-verb. des séances; 1906, fasc. 3). — La structure et l'individualité des divers méthylcyclohexènes de formule C^7H^{12} , n'est pas encore établie d'une façon certaine, si ce n'est pour le méthylcyclohexène bouillant à 103°. Pour déterminer la structure et la nature des autres C^7H^{12} , les auteurs ont cherché à profiter des réactions qui permettent de passer d'une moléc. saturée à un hydrocarbure non saturé dans des conditions telles qu'on ne puisse pas admettre d'isomérisation. Ils ont pu jusqu'ici obtenir le *méthyl-1-cyclohexène-1.2*, éb. 110°5-111° (corr.), $d_4^{20} = 0,8099$, en chauffant à l'ébullition le méthyl-1-cyclohexanol-1 avec une sol. aq. d'ac. oxalique à 10 0/0. Sa structure s'établit par l'étude des produits d'oxydation. Ils ont aussi obtenu le *méthylène-cyclohexane*, éb. 108-109°; $d_4^{20} = 0,7971$; sa structure résulte de son mode de formation, action de la quinoléine sur l'iodure du cyclohexylcarbinol, et aussi de ses produits d'oxydation, que l'on étudie actuellement.

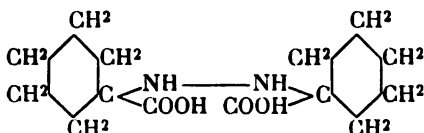
En enlevant les éléments de l'eau à l'orthohexahydrocrésol, on n'a pu obtenir qu'un mélange de plusieurs isomères, parmi lesquels prédomine le méthyl-1-cyclohexène-1.2 dont il vient d'être question. A. CORVISOY.

Sur l'acide méthyl-1-cyclohexanecarbonique-1; N. D. ZELINSKY et I. GOUTTA (*Journ. Soc. phys. chim. R.*; t. 38, p. 477-478; 1906, fasc. 3). — L'ac. en question a été obtenu par action de Mg, dans les conditions habituelles, sur le chlorure du méthylcyclohexanol tertiaire. Ses propriétés sont les suivantes : éb. 137°-138° sous 24 mm. et 234° sous 745 mm., f. 39°. Son amide, cristal.

lisée dans l'acétate d'éthyle, fond à 68-69°. Ainsi on connaît maintenant les 5 acides isomères dérivés du méthylhexaméthylène : trois acides hexahydrotoluiques, l'ac. méthyl-1-cyclohexanecarbo-
nique-1, et l'ac. hexahydrophénylacétique déjà décrit (Freundler, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 35, p. 546).

A. CORVISY.

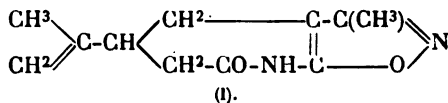
Action de l'hydrazine et de l'acide cyanhydrique sur les cétones cycliques; N. D. ZELINSKY et G. STADNIKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 475-476; Proc.-verb. des séances; 1906, fasc. 3). — On sait que l'acétone traitée par l'hydrazine et l'ac. cyanhydrique se transforme en ac. hydrazo-isobutyrique. De même, l'action du chlorhydrate d'hydrazine et de KCN sur la cyclohexanone a fourni en quant. théor. le nitrile de l'ac. hydrazohexahydrobenzoïque, f. 144-145° avec décomposition. La structure de l'acide doit être :



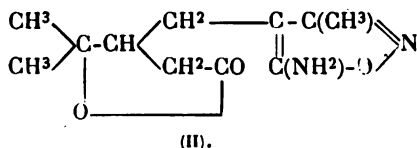
On étudie actuellement cet acide.

A. CORVISY.

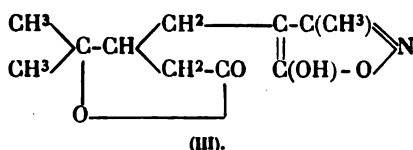
Action du nitrite d'amyle et de l'éthylate de sodium sur la cyanodihydrocarvone (2^e partie). La constitution des produits; A. LAPWORTH et E. WECHSLER (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1919-1927; 11.1907). — Le composé obtenu dans cette réaction et désigné dans un mémoire précédent (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 978; 1907) comme étant une lactame, possède la constitution (I) :



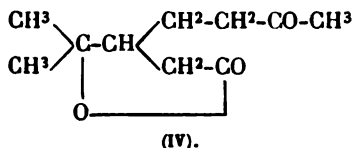
L'amino-acide correspondant, traité par les acides, est converti en base lactonique (II) :



et en acide lactonique (III) :



Par réduction par l'hydrate ferreux en solution alcaline, ce dernier corps donne la *d*-métho-éthylheptanonolide (IV), NH_3 et CO_2 .



La base lactonique isomérique de celle ci-dessus, signalée par les auteurs (*loc. cit.*) et à laquelle ils avaient attribué un pouvoir rotatoire, est en réalité inactive et donne, par réduction, la métho-éthylheptanonolide inactive. Cette base est une forme racémique de la première.

La lactame isomérique est fortement active, mais donne aussi la cétolactone inactive par réduction.

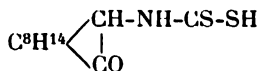
A. HÉBERT.

Contribution à la chimie des terpènes (2^e partie). L'oxydation du limonène par le chlorure de chromyle ; G. G. HENDERSON (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1871-1877 ; 11.1907). — Quand on ajoute une solution sulfocarbonique diluée de chlorure de chromyle à une solution similaire de limonène, il se précipite un *produit d'addition* $\text{C}^{10}\text{H}^{16} \cdot 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2$. Ce composé constitue une poudre brune qui se décompose à l'air humide et réagit sur l'eau en donnant une sol. de CrCl_3 , des matières résineuses et un liquide brun visqueux insoluble dans l'eau. Ce liquide, entraîné par la vapeur d'eau, fournit une nouvelle quantité de matière résineuse et une huile jaune clair composée d'une aldéhyde, d'une cétone et d'une substance très instable contenant du chlore et de l'oxygène. — L'*aldéhyde* $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}$ est un liquide huileux très odorant, bouillant à 221-222° sous 755 mm., donnant une *semicarbazone* cristalline fondant à 156°. Cette substance est non saturée et se convertit par exposition à l'air en l'*acide* correspondant $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}_2$, qui se présente en petits cristaux incolores fusibles à 172°. Le *seld'Ag* de cet acide cristallise en petits prismes blancs. NO_3H dilué bouillant transforme lentement l'aldéhyde en acide paratoluïque ; il en est de

même d'une solution diluée de permanganate de potassium. — La *cétone* $C^9H^{12}O$ qui forme le principal produit d'oxydation, constitue une huile presque incolore, d'odeur forte, bouillant à 112-113° sous 15 mm. ; elle constitue aussi un corps incomplet. Sa *semicarbazone* cristallise avec une molécule d'alcool méthylique en prismes incolores s'effleurissant à l'air. Après avoir été chauffée à 100°, elle fond à 205°. Chauffée avec le formiate d'ammonium en tube scellé, la *cétone* est convertie en dérivé formylé d'une *amine* $C^9H^{13}.NH^3$ qu'on obtient à l'état libre par hydrolyse de son dérivé par KOH alcoolique. C'est une huile incolore, d'odeur désagréable, à réaction alcaline, presque insoluble dans l'eau. Le *chlorhydrate* et le *sulfate* de l'amine sont déliquescents et rapidement solubles dans l'eau et l'alcool ; le *chloroplatinate*, peu soluble dans l'eau, cristallise en petites aiguilles brun jaunâtre. — Le produit à la fois oxygéné et chloré est si instable qu'il n'a pu être isolé.

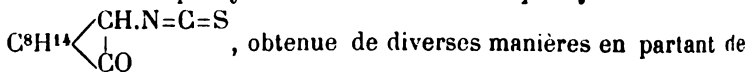
A. HÉBERT.

Etudes dans la série camphanique (24° partie). Acide camphoryldithiocarbamique et camphorylthiocarbimide ; M. O. FORSTER et Th. JACKSON (*Chem. Soc.*, t. 94, p. 1877-1890 ; 11. 1907). — L'*acide camphoryldithiocarbamique*



préparé au moyen de l'aminocamphre et de CS^2 , est beaucoup plus stable que les composés de cette classe déjà décrits et ne se décompose pas au-dessous de son point de fusion qui est de 128°. Son *éther méthylique* $C^{12}H^{19}ONS^2$ fond à 147° en se décomposant et se dédouble à 170° en camphorylthiocarbimide et mercaptan méthylique. Le *dérivé benzoylé* $C^{18}H^{21}O^2NS^2$ cristallise du pétrole léger en aiguilles soyeuses incolores fusibles à 105°.

L'acide nitreux oxyde l'acide dithiocarbamique en thiocarbimide et soufre ; mais si l'on ajoute du nitrite d'amyle à une solution étherée de l'acide, il se produit un *composé intermédiaire* $C^{11}H^{15}ONS^2$ fondant à 116° qui se décompose rapidement en soufre et camphorylthiocarbimide. La *camphorylthiocarbimide*



l'acide dithiocarbamique, fond à 106°,5 et se combine rapidement aux bases, mais moins facilement aux alcools. La *camphorylthiourée* $C^{11}H^{18}ON^3S$, préparée par l'action de NH^3 sec sur le corps pré-

cédent, fond à 180° (déc.) et la *dicamphorylthio-urée* $C^{21}H^{33}O^2N^2S$, obtenue par traitement prolongé à l'eau, fond à 176°. La *camphorylphénylthiosemicarbazide* $C^{17}H^{23}ON^3S$ présente deux modifications fondant respectivement à 183° et à 163°; celles-ci se distinguent par diverses réactions colorées et par la rapidité avec laquelle la forme la moins fusible passe à l'état d'*anhydride* $C^{17}H^{21}N^3Sf.$ à 235°.

A. HÉBERT.

Recherches sur les composés azotés de la série du menthane (III) ; M. I. KONOVALOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 449-453; 1906, fasc. 2). — Dans le but d'obtenir des dérivés dinitrés du menthane, l'aut. a soumis ce carbure à l'action de NO^3H de dens. 1.1, à 115-120° en tubes scellés. Le menthane était obtenu par hydrogénation de l'hydrate de terpine chauffé en tubes scellés avec HI de dens. 1.96 et P rouge. La portion des produits formés, qui était volatile dans la vapeur d'eau, a été fractionnée sur Na; la partie la plus abondante distille à 167-168° sous 734 mm. : $d_0^0 = 0.8145$; $d_0^{15.8} = 0.8022$; $n_D^{15.8} = 1.44361$; $MR = 46.325$ (théor. 46.03 pour $C^{10}H^{20}$ sans double liaison). La dens. est un peu supérieure à celle du carbure que l'auteur avait préparé avec la menthone. Du produit de la nitration on a séparé un dérivé dinitré (Eb. au-dessous de 175° sous 17-18 mm.) cristallisé, dont la comp. répond à $C^{10}H^{18}(NO^2)^2$, F. de 75 à 96°; c'est un mélange de deux dérivés tertiaires qu'on sépare par crist. dans l'éther de pétrole; la portion la plus abondante, F. 107°5-108°5, assez sol. dans le benzène, moins sol. dans l'éther et très peu sol. dans l'éther de pétrole froid, ne change pas et ne se volatilise pas à 200°, jaunit vers 210° et noircit en se décomposant à 247°. Elle est réduite par la poudre de Zn et l'ac. acétique en un mélange de deux diamines: l'une, Eb. 190-225°; l'autre, plus abondante, Eb. 231-233°. L'analyse de cette dernière répond à $C^{10}H^{18}(NH^2)^2$, liq. incolore, ne se solidifiant pas à -8°; $d_0^0 = 0.9263$; $d_0^{17.5} = 0.9108$; $n_D^{17.5} = 1.47955$; $MR = 52.985$. Le chlorhydrate et le sulfate sont sol. dans l'eau; le chlorhydrate est aussi sol. dans l'alcool. On a préparé le dérivé dibenzoylé $C^{10}H^{18}(NHCO^6H^5)^2$, peu sol. dans l'éther et le benzène, crist. dans l'alcool en petits cristaux, F. 232°5-233°5.

Jusqu'ici, aucun dinitromenthane n'était connu, mais on connaissait deux diamines du menthane: l'une, décrite par Ijevsky, serait $C^{10}H^{18}(NH^2)_{(4)(7)}$, et l'autre, décrite par Semmler, serait $C^{10}H^{18}(NH^2)_{(2)(7)}$. Comme celle qui vient d'être obtenue est tertiaire et que dans le menthane il n'y a que trois H tertiaires: 1, 4

et 7, elle est l'une des trois diamines ditertiaires possibles : 1.7, 1.4, 7.4. Le dérivé dinitré ditertiaire se formant aussi au moyen du dérivé mononitré où NO^2 occupe la position 7, il n'y aurait que les formules 1.7 et 7.4 d'admissibles ; la plus probable pour la diamine en question est 7.4.

A. CORVISY.

La relation entre la non-saturation et l'activité optique (1^{re} partie). Les éthers menthyliques et bornyliques des acides β -phénylpropionique, cinnamique et phénylpropiolique ; T. P. HILDITCH (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 1-15 ; 1.1908). — Walden avait déjà étudié (*Zeitsch. physikal. Chem.*, 1896, t. 20, p. 569) le rapport existant entre la non-saturation et le pouvoir rotatoire d'un composé optiquement actif, et il avait constaté comme M. Haller, que l'augmentation de la non-saturation est accompagnée d'un accroissement du pouvoir rotatoire. Pour vérifier ce point, l'auteur a préparé les éthers menthyliques et bornyliques des trois acides indiqués ci-dessus et en a déterminé les propriétés.

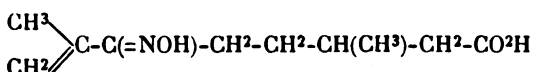
L'hydrocinnamate de menthyle, le phénylpropiolate de menthyle et le phénylpropiolate de bornyle étaient obtenus en cristaux à peu près incolores fondant respectivement à 28°, 33° et 45°, tandis que les trois autres éthers étaient liquides à la température ordinaire. Les points d'ébullition et les densités de ces composés tendent à augmenter régulièrement avec la non-saturation, tandis que l'indice se relève avec l'existence d'une chaîne éthylénique, mais diminue jusqu'à une valeur intermédiaire pour celle d'une liaison acétylénique.

Au point de vue de l'activité optique, on est arrivé aux conclusions suivantes : 1° La transformation d'un composé saturé dans le composé non-saturé correspondant, produit un changement relativement faible dans le cas du pouvoir rotatoire des éthers du menthol et du bornéol ; 2° ces altérations sont parfaitement définies et présentent des fluctuations régulières dépendant du changement de constitution ; 3° la conversion d'un composé saturé en composé à chaîne éthylénique est accompagnée d'une augmentation de pouvoir rotatoire, tandis que le changement d'un composé saturé en composé à liaison acétylénique en provoque une diminution ; 4° dans le cas des éthers, le changement dans la rotation doit être mesuré en tenant compte de l'influence qu'un groupe acidylé exerce sur la molécule, c'est-à-dire en tenant compte de la différence entre la rotation spécifique de l'éther et celle de l'alcool actif dont il est formé ; 5° les résultats de Walden se trouvent ainsi confirmés en ce qui concerne l'effet de l'introduction d'une

chaîne éthylénique, mais contredits au point de vue de l'influence d'une triple liaison; cet auteur ne paraît pas avoir reconnu la nécessité d'observer la distinction précédente en ce qui concerne les éthers.

A. HÉBERT.

Condensation des cétones contenant le groupe $\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}$: avec les éthers en présence de l'éthylate de sodium; R. W. L. CLARKE, A. LAPWORTH et E. WECHSLER (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 30-41; 1.1908). — Lapworth et Wechsler ont montré (*Chem. Soc.*, 1907, t. 91, p. 1919), que quand la cyanodihydrocarvone, qui contient le groupe ci-dessus, est traitée par les éthers nitreux en présence d'éthylate de sodium, l'attaque se porte sur le groupe $-\text{CH}=\text{}$. On a constaté que la menthone réagit de la même façon, quoique, quand on emploie les formiates alcoylés dans des conditions analogues, ce soit sur le groupe $-\text{CH}^2-$ que la réaction se porte. La pulégone est d'abord convertie en isopulégone qui se comporte alors comme la menthone en donnant un *oximino-acide* de structure :



Le bromocamphre donne seulement l'isonitrosocamphre; et la fenchone, conform. aux idées de Semmler sur sa constitution (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 1127; 1907), est complètement inattaquée.

Le fait que les éthers de diverses espèces, agissant sous l'influence de l'éthylate de sodium et des agents similaires, permet de préciser différents points de l'attaque des cétones contenant le groupe $-\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}=\text{}$, est important au point de vue de la question du mécanisme des synthèses par ces agents. A. HÉBERT.

Etudes sur l'isomérisie dynamique (6^e partie). L'influence des impuretés sur la multirotation du nitrocamphre; T. M. LOWRY et E. H. MAGSON (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 107-119; 1.1908). — Dans une étude précédente (*Chem. Soc.*, 1903, t. 83, p. 1314; *Bulletin* (3), t. 32, p. 858), les auteurs ont relaté leurs expériences relatives à l'influence des impuretés sur la multirotation du glucose; ils décrivent actuellement une série similaire d'expériences sur le nitrocamphre, qui présente le phénomène de la multirotation dans un grand nombre de solvants (voir *Chem. Soc.*, 1899, t. 75, p. 220; *Bulletin* (3), t. 22, p. 787). Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

1° L'eau possède une grande influence en accélérant la transfor-

mation isomérique du nitrocamphre dissous dans l'alcool, l'acide acétique ou l'éther ;

2° L'action des alcalis varie **considérablement**, le composé nitré étant excessivement sensible à la plus **petite** quantité de pipéridine, mais n'étant que légèrement affecté par **addition** de proportions considérables d'aniline aux solutions benzéniques; l'éthylate de sodium en solution alcoolique produit une accélération **intermédiaire** comparable à celle due à l'addition de potasse aux solutions aqueuses de glucose ;

3° Les sels neutres ont une action accélérationnée marquée en agissant peut-être sur les propriétés acides du composé nitré ;

4° Les acides acétique et trichloracétique amènent une transformation isomérique du nitrocamphre en solution benzénique. Dans le cas d'une solution N/10 d'acide trichloracétique, il se produit un très grand changement de pouvoir rotatoire par conversion du composé nitré en camphoryloxime isomérique.

A. HÉBERT.

Etude sur l'isomérisation dynamique (7^e partie). Note sur l'action du chlorure de carbonyle qui empêche les transformations isomériques ; T. M. LOWRY et E. H. MAGSON (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 119-132; 1.1908). — Dans un travail précédent (*Chem. Soc.*, 1899, t. 75, p. 221; *Bulletin* (3), t. 22, p. 787), on avait préparé des solutions labiles de nitrocamphre dans lesquelles la transformation isomérique a été suspendue : 1° accidentellement, par dissolution du nitrocamphre dans le chloroforme ; et 2° volontairement, par addition d'acide au solvant chloroforme.

Dans ce dernier cas, les solutions acquièrent une puissante odeur de chlorure de carbonyle, qui doit être l'agent actif qui empêche la transformation isomérique en solution chloroformique.

Au moyen de ce nouvel agent, il est possible d'arrêter cette transformation du nitrocamphre dans d'autres solvants. Ainsi une solution dans le benzène, additionnée de N/10.000 de chlorure de carbonyle, conservée dans un flacon de quartz, ne présente qu'un changement de pouvoir rotatoire de 1°,4 en 25 jours, tandis qu'une solution identique, non additionnée de chlorure de carbonyle, présente un changement semblable en 4 jours. De la même façon, la vitesse du changement isomérique en solution étherée est réduite à un vingtième.

Les résultats acquis peuvent être résumés ainsi :

1° L'agent actif de l'arrêt du changement isomérique du nitrocamphre en solution chloroformique est le chlorure de carbonyle,

qui est produit par l'oxydation du solvant à la lumière ou en présence des acides. Le chlorure de carbonyle convertit l'ammoniaque et les autres impuretés basiques en carbamides neutres, et détruit ainsi leur action catalytique ;

2° Par addition de petites quantités de chlorure de carbonyle, on peut arrêter la transformation isomérique dans d'autres solvants. Le chlorure d'acétyle peut être employé pour arrêter cette transformation dans le benzène ou le sulfure de carbone, mais non pas dans l'acide acétique. La phénylcarbimide ne produit non plus aucun retard dans les solutions benzéniques ;

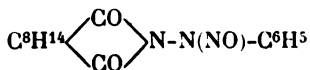
3° Les auteurs pensent que la présence d'un catalyseur est nécessaire dans tous les cas de changement isomérique. Les changements du type céto-énolique peuvent être réalisés par l'eau, les alcools, les acides, les amines et les bases. Ces substances, qui sont toutes du type HX, agissent probablement en formant des composés d'addition desquels le corps catalyseur peut être éliminé ;

4° Les solvants, desquels un atome d'hydrogène ne peut pas être éliminé facilement, ne sont pas favorables au changement isomérique, même quand ils possèdent des propriétés ionisantes, comme dans le cas de l'éther.

A. HÉBERT.

Amides et imides aromatiques de l'acide camphorique ; W. O. WOOTTON (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1891-1899 ; 11.1907). — L'auteur a voulu préparer des dérivés de l'acide camphorique en vue d'obtenir un composé aminé présentant, en même temps que la stabilité et les réactions d'une amine aromatique, les propriétés optiques inhérentes au noyau camphre.

En faisant agir l'acide nitreux sur la camphorylphénylhydrazide, on obtient la *N.-nitrosocamphorylphénylhydrazide*



fusible à 157°, et non pas un composé nitré, comme l'indiquait Chaplin (*Bulletin* (3), t. 8, p. 1248). La *N.-nitrocamphorylphénylhydrazide* $\text{C}^8\text{H}^{14} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{N}.\text{N}(\text{NO}^2).\text{C}^6\text{H}^5$ se prépare par l'action

de l'acide nitrique et de l'anhydride acétique sur la camphorylphénylhydrazide et se présente en prismes incolores, fondant à 115-116° en se décomposant. — On a préparé aussi la *camphorylbromo-4-phénylhydrazide* et la *camphoryldibromophénylhydrazide* ainsi que leurs dérivés *N.-nitrosés* et *N.-nitrés*. Les premiers de ces

dérivés sont jaune pâle tandis que les autres sont incolores. Les dérivés nitrés sont rapidement réduits avec élimination d'ammoniaque, ce qui indiquerait que le groupe nitré n'est pas attaché au noyau benzénique.

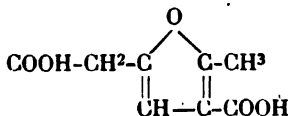
L'anhydride camphorique se combine avec la parabromaniline à 120° pour former l'*acide bromo-4-phényl-α-camphoramique* $\text{CO}^2\text{H}.\text{C}^6\text{H}^{14}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}$ fondant à 206-207° ; la réduction du *dérivé nitré* de cet acide donne l'*acide bromo-4-amino-3-phényl-α-camphoramique* fusible à 207-208°. L'anhydride camphorique et l'amino-azobenzène se combinent pour former l'*acide benzène-azo-4-phényl-α-camphoramique* $\text{CO}^2\text{H}.\text{C}^6\text{H}^{14}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{N}^2.\text{C}^6\text{H}^5$ fondant à 223-224° et qui, par réduction, donne l'*acide amino-4-phényl-α-camphoramique*. On a préparé aussi la *bromo-4-amino-3-phénylcamphorimide* $\text{C}^6\text{H}^{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{N}.\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}.\text{NH}^2$. Ces deux composés aminés sont optiquement actifs et l'auteur pense les employer ainsi que certains de leurs dérivés pour étudier les aldéhydes racémiques.

A. HÉBERT.

L'alcool isofenchylique et ses dérivés ; J. KONDAKOF (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 539-548 ; 14.6.1907). — On sait que l'alc. isofenchylique est un mélangé d'alc. solide et d'un alc. liquide. La saponification des éthers formique, acétique, valérianique obtenus à l'aide du procédé décrit par l'auteur (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 28, p. 842 ; 1902) à partir d'un fenchène b. à 144°, 5-155°, a fourni un alc. f. à 61°, 5, $(\alpha)_D = +45°, 40'$. La saponification d'un acétate gauche ou d'un acétate inactif a donné des alc. isofenchyliques à pouvoirs rotatoires très voisins, $(\alpha)_D = -6°, 31$ et $-6°, 07$, que l'on peut fractionner sous 10 mm. en une portion 80-81° liquide, inactive, $d_{18.5} = 0.961$, des portions 81-82° et 82-84°, 5, liquides, avec $\alpha_D = -2°$ et $-5°$ et une portion 84°, 5-87° qui cristallise en partie en aiguilles, à point de fusion et à pouvoir rotatoire variables. La fraction inactive 80-81° traitée par PCl_5 fournit un *chlorure*, éb. à 73-74°, $(\alpha)_D = -3°, 53'$ et à 74-76° $(\alpha)_D = -5°, 2'$, qui se transforme sous l'action de l'eau ou de l'oxyde d'argent humide en un alc. isofenchylique solide f. à 61°, 5-65° ; $(\alpha)_D 18.5 = +12°, 63$. Ce chlorure est identique au chlorhydrate de fenchène obtenu à partir du même fenchène et qui fournit le même alc. solide par un processus beaucoup plus simple. La nature de cet alc. liq., que l'on peut ainsi transformer en un composé solide, reste indéterminée ; il en est de même des relations entre cet alc. isofenchylique et l'alc. fenchylique.

F. MARCH.

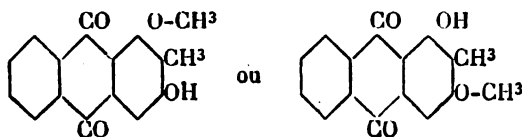
Sur la constitution de l'acide métronique ; I. A. TRÉPHILIEF
(*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 348-355 ; 1906, fasc. 2). —
En étudiant la réaction de Fittig (production de l'ac. métronique par
action de l'éther acétylacétique sur le succinate de soude en pré-
sence de l'anhydride acétique), l'auteur a été amené à entrepren-
dre une série de recherches qui tendent à confirmer que l'ac. mé-
tronique est un dérivé du furfurane et possède la formule :



A. CORVISY.

Etude chimique de la racine et des feuilles du *Morinda longiflora* ; M. BARROWCLIFF et F. TUTIN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1907-1919 ; 11.1907). — Les auteurs ont étudié la racine et les feuilles du *Morinda longiflora*, G. Don, plante de l'Ouest africain connue sous le nom d'Ojuologbo et possédant des propriétés médicales (*Journ. Soc. Art.*, 1905, t. 53, p. 1069).

Les organes étant épuisés par l'alcool chaud, les extraits ont été examinés ; on n'a pu y caractériser aucun alcaloïde. L'extrait des racines renferme une petite quantité d'une *oxyméthoxy-méthylantraquinone* $\text{C}^{18}\text{H}^{12}\text{O}^4$, fondant à 290° et une petite proportion d'un éther monométhylé de l'alizarine ; il contient encore, outre des résines et d'autres produits amorphes, des acides formique, acétique, butyrique, palmitique et citrique, un phytosérol $\text{C}^{27}\text{H}^{46}\text{O}$ fondant à 130° et une grande quantité d'un sucre fournissant une *d*-phénylglucosazone fondant à 215° . L'extrait des feuilles renferme, en plus des substances ci-dessus mentionnées, une faible proportion d'un hydrocarbure, l'hentriacontane et un nouvel alcool cristallin $\text{C}^{38}\text{H}^{61}\text{O}^3.\text{OH}$ fondant à 278° et de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +65.9$, appelé *morindanol*. Ce composé, traité par l'éthylate de sodium et l'iode de méthyle, donne le *méthylmorindanol* $\text{C}^{38}\text{H}^{61}\text{O}^3.\text{OCH}_3$, fusible à 116° . L'oxyméthoxyméthylantraquinone mentionnée plus haut fournit, par méthylation, la *diméthoxy-1.3-méthyl-2-anthraquinone* fusible à 181° qui, par l'action de l'acide sulfurique à chaud, se transforme en dioxo-1.3-méthyl-2-anthraquinone. Le corps primitif doit être représenté par une des deux formules :

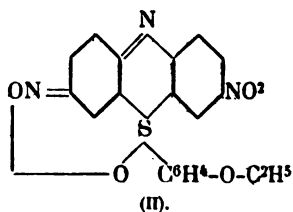
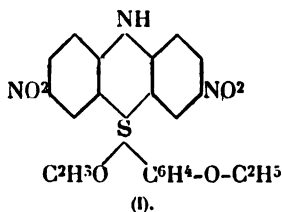


Chauffé avec l'acide iodhydrique, ce corps donne un *dioxyméthyl-anthranol* $C^{15}H^{12}O^3$, fusible à 285° .

L'éther monométhylé de l'alizarine est identique avec le composé de cette nature isolé par Perkin et Hummel (*Bulletin* (3), t. 12, p. 1054) des racines de « Chay » (*Oldenlandia umbellata*). Les extraits préparés ne présentent aucune action physiologique marquée.

A. HÉBERT.

Dérivés du S-phénylphénazthionium (1^{re} partie) ; S. SMILES et T. P. HILDITCH (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 145-154 ; 1.1908). — Les composés α et β -dinitrés obtenus par action de l'acide nitrique sur la thiodiphénylamine (Bernthsen, *Ann. Chem.*, 1885, t. 230, p. 116) donnent les sulfates des bases quand on les condense avec le phénétol en présence d'acide sulfurique concentré, ce qui confirme l'idée de Bernthsen, que ces substances sont des sulfoxydes. Les produits de condensation ainsi obtenus sont des sels du S-phénétyl-dinitro-3.3'-phénazthionium (formule I) ; ceux-ci sont convertis par les alcalis aqueux en nitrothétine fluorescente brun rouge (formule II)



L'hydrolyse des sels fournit l'hydrate de sulfonium rouge cramoisi.

On a préparé de la même manière des dérivés du S-phénétyl-N-méthylphénazthionium ; comme dans le cas précédent, les sels sont verts, mais la base est brun clair et non fluorescente. On a tenté une synthèse de ces substances par condensation de la di-*p*-nitrodiphénylamine avec l'acide phénétol-*p*-sulfinique, mais la réaction ne peut pas être conduite plus loin que le stade intermédiaire du sulfoxyde.

Au cours de leur travail, les auteurs ont isolé les principaux composés suivants : *Sulfate de S-phénétyl-dinitro-3.3'-phénazthionium*, poudre verte, peu soluble dans l'eau, perdant de l'eau à 100° en se transformant en une substance bleu foncé à éclat

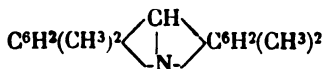
métallique. — *Anhydro-S-phénétyl-dinitro-3.3'-phénazthionium*, poudre cristalline brune, à reflets métalliques verts, f. à 221-222°, donnant un *chlorure* cristallin, jaune verdâtre, f. à 202-204°, un *chloroplatinate*, un *picrate* et un *bichromate*. — *Hydrate de S-phénétyl-dinitro-3.3'-phénazthionium*, aiguilles rouges. — *S-phénétyl-N-méthyl-dinitro-3.3'-phénazthionium*, masse verte donnant un *hydrate* en poudre brun olive, f. vers 200°, dont on a préparé le *chlorure* et le *chloroplatinate*. — *P-phénétyl-2-sulfoxyde de di-p.-nitrodiphénylamine*, poudre cristalline vert olive, f. à 170°.

A. HÉBERT.

La synthèse des acridines et des phénonaphtacridines : Tétr- et hexaméthylacridines ; diméthylphénonaphtacridines ; dixylylméthylènediamines ; A. SENIER et A. COMPTON (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1927-1938 ; 11.1907). — Jusqu'ici, l'acridine la plus simple obtenue par la condensation du chlorure de méthylène avec les arylamines est l'hexaméthylacridine ; il semble qu'on puisse appliquer cette réaction à des acridines plus simples. Les auteurs ont employé les méthodes de synthèses suivantes : 1° Condensation des aryl- ou naphtylamines ou de leurs mélanges avec CH_2I_2 ou CH_2Cl_2 (Senier et Goodwin, *Bulletin* (3), t. 28, p. 559). — Senier et Austin, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 449) ; 2° Condensation des mélanges d'arylamines et de phénols ou de naphthols avec CH_2I_2 ou CH_2Cl_2 (Senier et Austin, *Chem. Soc.*, 1907, t. 91, p. 1240) ; 3° Condensation des diarylméthylènediamines avec une arylamine et son chlorhydrate (Ullmann, *Bulletin* (3), t. 30, p. 1332). Dans l'action de CH_2Cl_2 sur les xylidines, avec ou sans xylénols, il se forme deux méthylènediamines qui, par la méthode de substitution d'Ullmann et Waitz, donnent naissance aux deux acridines correspondantes. Un seul de ces deux corps peut aussi être obtenu en chauffant la méthylènediamine à une haute température. Ce fait peut s'expliquer en supposant que, quand la position para par rapport au groupe aminé dans l'arylamine n'est pas substituée, la méthylènediamine d'abord formée est changée par « métastase » en une méthylènebenzidine (*pp.*-diaminodiarylméthane) de laquelle aucune acridine ne peut dériver. Quand, cependant, la position para est occupée par un groupe alcoylé, l'action « métastatique » fournit un *oo.*-diaminodiaryl méthane duquel peut résulter facilement une acridine. L'action de CH_2Cl_2 sur les mélanges de xylidines et de naphthols fournit les diméthylphénonaphtacridines correspondantes.

Les auteurs ont décrit les composés suivants : *Dixylyl-1.3.4-*

méthylenediamine $\text{CH}_3[\text{NH}.\text{C}^6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]_2$ (voir Senier et Goodwin, *loc. cit.*). — *Tétraméthyl-1.3.7.9-acridine*



aiguilles jaune pâle fondant à 122° , donnant un *chloroplatinate*, un *chloraure*, un *picrate*. — *Dixylyl-1.4.5-méthylènediamine*, aiguilles brunes, fusibles à 138° donnant un *chloroplatinate*. — *Tétraméthyl-1.4.6.9-acridine*, aiguilles jaune verdâtre fondant à $179^\circ, 5-180^\circ, 5$, fournissant un *chloraure*. — *Hexaméthyl-1.3.4.6.7.9-acridine* (voir Senier et Goodwin (*loc. cit.*)). — *Diméthyl-*

9.11-phéno- α - β -naphtacridine $\text{C}^6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ | \text{CH} | \\ \diagdown \text{CH} \diagup \end{array} \text{C}^{10}\text{H}_6$, petits

cristaux jaunes fusibles à 155° et donnant un *chloroplatinate*. — *Diméthyl-9.11-phéno- α - β -naphtacridine* (voir Ullmann, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 28, p. 385 et 903). — *Diméthyl-8.11-phéno- α - β -naphtacridine*, aiguilles vertes fondant à $122^\circ, 5$ et fournissant un *chloroplatinate*. — *Diméthyl-8.11- α - β -naphtacridine*, petites aiguilles jaune pâle fondant à 154° et donnant un *chloroplatinate*.

A. HÉBERT.

Essais de synthèse des β -N- β -CH- β dinaphtacridines. Condensation du bichlorure de méthylène et des β -naphtylamines α -substituées; A. SENIER et P. C. AUSTIN *Chem. Soc.*, t. 93, p. 63-68; 1.1908). — Dans les essais de synthèse de ces dinaphtacridines inconnues (voir Senier et Austin, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 449) par condensation du chlorure de méthylène avec les dérivés de la β -naphtylamine dans lesquels l'hydrogène en position α adjacente au groupe aminé a été substitué, les auteurs ont trouvé que quand le substituant était un halogène, il se formait la dinaphtacridine de Reed ou un de ses méso-dérivés, confirmant ainsi la constitution assignée à cette base. Dans le cas de la nitro-1- β -naphtylamine, on n'obtenait aucune acridine.

La chloro-1- β -naphtylamine réagit sur le chlorure de méthylène pour former la β -N- β - α -CH- α -dinaphtacridine. La bromo-1- β -naphtylamine

et le chlorure de méthylène donnent la bromo-7- β -N- β - α -CH- α -dinaphtacridine qui cristallise dans le benzène en aiguilles jaunes, f. à

215°,5, et qui donne des solutions fluorescentes; elles diffèrent des autres dinaphtacridines (Senier et Austin, *Chem. Soc.*, 1904, t. 85, p. 1196; *Bulletin* (3), t. 34, p. 353), en ce qu'on peut les faire bouillir avec des alcalis et même les distiller dans le vide sans décomposition. Les *chlorhydrates*, *chloraures* et *chloroplatinates* constituent des substances pulvérulentes jaunes.

Avec l'acide acétique glacial, la base forme un composé cristallin jaune foncé, f. à 273°. La réduction par le chlorure stanneux conduit à la production d'un dihydrure de bis $\beta\text{-N-}\beta\text{-dinaphtacridine}$ $\alpha\text{-CH-}\alpha$.

A. HÉBERT.

Sur un nouveau procédé de préparation des oxy-3-pyrazolones-5 ou pyrazolidones aromatiques; A. MICHAELIS et K. SCHENK (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3568-3569; 28.9.1907). — La *phényl-1-oxy-3-pyrazolone-5* ou *phényl-1-pyrazolidone-3.5*, f. à 192°; ses dérivés et ses homologues peuvent être obtenus facilement et avec un bon rendement par l'action de PCl_3 sur un mélange d'ac. malonique ou d'ac. maloniques alcoylés et d'acétylphénylhydrazine, à la temp. du B.-M.

La *phényl-1-oxy-3-diméthyl-4.4-pyrazolone-5*, f. à 176°; très peu sol. dans l'eau, sol. dans l'alc. et dans les alcalis aq. La *p.-bromophényl-1-oxy-3-pyrazolone-5* f. à 217° et donne avec la benzaldéhyde un produit rouge.

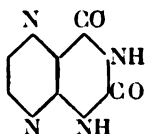
F. MARCH.

Passage de la quinoxaline à la série pyrazinique; S. GABRIEL et A. SONN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4850-4860; 7.12.1907). — La quinoxaline se comporte comme la phtalazine et la quinazoline (*Bull. Soc. ch.* (3), t. 32, p. 1048; 1904 et t. 34, p. 551; 1905) en présence de MnO^+K en sol. légèrement alcaline, bouill., et se transforme en ac. *pyrazine-dicarbonique-2.3* qu'on sépare à l'état de sel de Ba ou d'Ag. Il cristallise avec $2\text{H}_2\text{O}$ en prismes f. à 186° avec dégagement de CO_2 ; anhydre, il f. à 193° avec décomp. Très sol. dans l'eau, peu sol. dans l'alc., l'éther; sa sol. aq. se colore avec SO_4Fe en rouge bordeaux. Les sels alcalins et le sel de NH_3 sont très sol.; celui de Cu est vert, peu sol. Chauffé avec de l'ac. acétique à 180° en tube scellé il se transforme en pyrazine.

La *diméthyl-2.3-quinoxaline* se comporte de même. Cette base s'obtient par condensation de l'acétate d'o.-phénylènediamine avec la monoxime du diacétyl en sol. aq., puis entraînement à la vapeur; aig. renfermant de l'eau de crist., f. à 85° d'abord, puis à 106°, facilement sol. dans les solvants ordinaires et les ac.

(*chloroplatinate*, prismes rouge orangé; *chloraure* décomp. à 130°; *picrate*, f. à 189°). L'*ac. diméthyl-2.3-pyrazinedicarbonique-5.6* corr., prismes renfermant 2H²O, f. anhydre à 200° avec décomp. et donne des *sels de Ba*, de *Cu* (ppté bleu clair), de *Pb*, d'*Ag* peu sol.; comme le précédent il se transforme en diméthyl-2.3-pyrazine. Par distill. ces deux ac. dicarboniques perdent CO² en donnant, le premier l'acide pyrazinemonocarbonique f. 222° (Stoehr a indiqué 229°), le second l'*ac. diméthyl-2.3-pyrazine-carbonique-5*, aig. f. à 182° (*sel de Cu*, ppté vert clair).

Traité par le chlorure de thionyle ou mieux l'anhydride acétique, l'*ac. pyrazinedicarbonique-2.3* se transforme en *anhydride* C⁶H²N²O³, aig. décomp. à 170°. Son *éther diméthylque* f. à 50°, la *diamide* f. à 240° avec décomp., l'*imide* f. à 245°. En présence de 2 mol. de BrOK, la diamide fournit un composé :



à caractère acide, f. au-dessus de 300°; avec une mol. de BrOK, on obtient au contraire l'*ac. amino-2-pyrazine-carbonique-3*, aig. f. à 209-210° avec décomp., sol. dans les ac. ét., donnant un *chloraure*, un *chloroplatinate*, des sels d'*Ag*, NH⁴, *Cu*, *Ba*. Cet ac. se transforme au-dessus de son point de f. en *aminopyrazine* C⁶H³N².NH², crist. jaunâtres f. à 117°, sol. dans l'eau, l'alco., insol. dans l'éther (*chlorhydrate*, aig.; *nitrate*, tables; *iodhydrate*, prismes brun foncé; *chloraure* et *picrate* peu sol.), se combinant avec HgCl² et NO³Ag.

F. MARCH.

Stéréochimie de l'indigo (communication préliminaire); K. G. FALK et J. NELSON (*Am. chem. Soc.*, t. 39, p. 1739-1744; 12.07). — Les composés organiques ayant une double liaison entre deux carbones peuvent généralement exister sous deux formes géométriquement isomères. Si l'un des isomères est coloré, l'autre est incolore ou possède une couleur différente du premier. Les auteurs citent comme exemples certaines oximes, certaines hydrazones, des dérivés diazoïques.

Dans l'indigo, les groupes CO sont en position *cis* puisque l'on ne peut obtenir qu'une oxime. On peut supposer l'existence d'un indigo stéréoisomère en position *trans* qui aurait une couleur différente de celle de l'indigo ordinaire. Liebermann et Dickhuth ont

décrit un dérivé diacétylé rouge; on connaît un thio-indigo brun rouge. Un récent travail de Liebermann et Krauss sur des composés de la famille de l'indigo oblige MM. Falk et Nelson à donner le programme de leurs recherches sur la stéréochimie de l'indigo, bien qu'ils pensent ne pas se rencontrer avec MM. Liebermann et Krauss.

O. BOUDOUARD.

Contribution à la connaissance de la colophane américaine; P. LÉVY (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3658-3660; 28.9.1907). — L'auteur pense que l'abiétine, $C^{19}H^{38}$, hydrocarbure qu'il a précédemment décrit (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3043; 1906) et obtenu par distillation dans le vide du chlorure de l'ac. abiétique $C^{19}H^{29}.COCl$, est identique à un produit isolé de l'huile de résine par Krämer et Spilker. Si l'on soumet en effet à la distill. dans le vide de l'huile de résine brute provenant de la colophane américaine, on peut isoler une fraction, éb._{14.5} à 200-208°, liquide épais, limpide qui correspond à la form. $C^{19}H^{38}$ et présente toutes les propriétés de l'abiétine. L'ac. abiétique dont la constitution sera étudiée ultérieurement avec celle de l'abiétine, se montre indifférent vis-à-vis de KOH fondue et des agents de réduction. Avec HBr en sol. acétique il donne un produit d'addition, insol. dans les solvants ord., qui confirme l'hypothèse précédemment émise de deux doubles liaisons.

F. MARCH.

La chimie des matières protéiques du grain de froment (II^e partie). Préparation des protéines en quantité suffisante pour l'hydrolyse; OSBORNE et HARRIS (*Zeit. anal. Ch.*, t. 46, p. 749 à 756; 1907). — On distingue dans la substance du grain de froment cinq matières albuminoïdes, différentes par leur composition, leur solubilité, leurs propriétés physiques, mais dont l'individualité chimique n'est pas encore complètement établie.

Ce sont : la gliadine, la gluténine, la leucosine, une globuline et une ou plusieurs protéoses en très petite quantité.

Leucosine. Pour extraire cette substance, qui est contenue dans l'embryon du froment à la dose de 10 0/0 environ, on traite la farine par l'eau et l'on ajoute au liquide une solution saturée de sulfate d'ammoniaque. Le précipité est filtré, redissous dans l'eau et coagulé par chauffage à 65°. C'est ce coagulum, lavé à l'eau chaude, déshydraté par l'alcool absolu, puis desséché, qui constitue la leucosine.

Globuline. — La farine, traitée par le chlorure de sodium au dixième, abandonne au liquide 0,6 0/0 d'une matière protéique

qui précipite en sphérules par dialyse et dont les caractères sont ceux des globulines.

Protéoses. Les protéoses qu'on retrouve en petite quantité dans l'extrait aqueux de la farine n'ont pas été étudiées, faute de moyen de dédoublement.

Gliadine. La gliadine et la gluténine sont renfermées dans le gluten. Le gluten divisé, traité par l'alcool à 65 0/0, abandonne la gliadine qu'on précipite une première fois par une solution diluée, glacée, de chlorure de sodium, puis, une seconde fois après redissolution dans l'alcool étendu, par l'alcool absolu. C'est une masse blanche qui se réduit facilement en poudre et qui, obtenue par évaporation lente de sa dissolution alcoolique, se présente en feuillets transparents, semblables à de la gélatine.

Gluténine. — Quand le gluten a été épuisé par l'alcool à 65 0/0, il abandonne à l'alcool absolu additionné d'éther un corps soluble dans une liqueur de potasse à 2 millièmes et reprécipité par l'acide chlorhydrique.

Kossel et Kutscher ont montré que cette substance est différente de la gliadine, bien qu'elle en diffère peu par la composition centésimale. On trouve de la lysine dans les produits de son dédoublement, alors qu'on n'en trouve pas dans ceux de la gliadine.

H. COPAUX.

Sur les combinaisons des composés organomagnésiens halogénés avec les amines tertiaires; V. TCHÉLINTSEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 259-260; Proc.-verb. des séances, 1906, fasc. 2). — L'auteur, qui avait trouvé que les composés organomagnésiens halogénés s'unissent aux éthers-oxydes pour former des composés complexes qu'on peut comparer aux combinaisons oxoniques, a reconnu que ces dérivés organo-magnésiens s'unissent aussi facilement et avec dégagement de chaleur aux amines tertiaires; il donne aux nouveaux complexes le nom d'*aminates*. L'analogie entre les deux groupes est très grande. Abandonnés dans l'obscurité aussi bien qu'à la lumière, les aminates contenant un noyau aromatique donnent des produits de décomposition bleu indigo. Les chaleurs de formation des aminates à partir des éléments sont plus grandes que celles des éthérate correspondants; mais si l'amine et l'éther contiennent des radicaux différents, p. ex. $(C^2H^5)_3O$ et $(C^2H^5)_3NC^6H^5$, on peut, avec le même composé organomagnésien individuel, obtenir un couple d'éthérate et d'aminat, où l'amine peut être remplacée par l'éther.

L'auteur a déjà déterminé dans quelques cas ces chaleurs de déplacement.

A. CORVISY.

La réaction directe des haloïdes arylés et du magnésium ; J. F. SPENCER et E. M. STOKES (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 68-72 ; 1.1908). — Les auteurs ont constaté que les composés halogénés cycliques réagissent avec la poudre de magnésium, sans l'usage de l'éther, quand on chauffe ensemble les deux substances. Les produits obtenus, du type $R.MgX$, constituent des poudres vertes légères, rapidement décomposables par l'eau avec grand dégagement et production d'hydrocarbure : $RMgI + H^2O = R.H + Mg(OH)I$.

On obtient ainsi avec de bons rendements les composés suivants :

L'iodo- et le bromobenzène	donnent du benzène et du diphenyle
Le <i>p</i> -iodo- et l' <i>o</i> -bromotoluène . . .	— du toluène
La <i>m</i> -bromo- et l' <i>o</i> -chloraniline . .	— de l'aniline
Le <i>p</i> -bromophénol	— du phénol

L' α -bromonaphtalène et le bromacénaphène donnent les hydrocarbures correspondants.

Les produits de substitution chlorés ne réagissent généralement pas de cette façon. Dans le cas des composés aliphatiques, les iodures de méthyle, de méthylène et d'isopropyle sont indifférents ; mais l'acide bromosuccinique donne l'acide succinique.

A. HÉBERT.

Préparation des zinc-mono-alcoyles et leur emploi en synthèse ; J. I. IOTSITCH (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 251-252 ; Proc.-verb. des séances, 1906, fasc. 2). — Les composés zinco-mono-alcooliques ne réagissent pas toujours de la même façon que les composés correspondants du Mg. Jusqu'ici, on ne les a pas obtenus à l'état libre et on ne les a employés qu'au moment de leur formation et en présence d'un grand excès de Zn. En 1902, l'auteur avait déjà obtenu la sol. étherée de l'iodure de zinc-mono-éthyle et montré qu'on pouvait l'utiliser pour certaines synthèses (*Bull.* (3), t. 30, p. 208). Actuellement, il a préparé les sol. étherées des iodures de zinc-monométhyle, zinc-mono-isopropyle, zinc-mono-amyle et zinc-mono-allyle. Dans un ballon on met de la poudre de Zn (1 at. de Zn pour 1 mol. d'iodhydrique ; Zn a été traité par dans les conditions indiquées par Baeyer pour activer Mg), puis on y verse en une fois l'iodure étendu de deux fois son vol. d'éther sec. On réunit le ballon à un réfrigérant par l'intermédiaire d'une

allonge d'Eberhardt et on le munit d'un agitateur à fermeture de mercure, puis on chauffe au B.-M. pendant 2 à 5 jours.

Par action de IZnCH_3 sur le chlorure d'acétyle et décomposition du produit par l'eau, on a obtenu l'acétone; rend. env. 70 0/0. Avec le chlorure de benzoyle, on a obtenu l'acétophénone; rendt 65 0/0. Avec l'éther bichloré non symétrique, on a obtenu l'éther $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OC}^2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, éb. 116-117°5.

Par action de IZn^2H^5 sur le chlorure d'acétyle, on a obtenu la méthyléthylcétone; avec le chlorure de benzoyle, l'éthyl-phénylcétone et avec l'éther dichloré non symétrique, la combinaison $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OC}^2\text{H}_5) \cdot \text{C}^2\text{H}_5$, éb. 140-141°.

A. CORVISY.

CHIMIE ANALYTIQUE

Sur la volatilisation quantitative de l'acide phosphorique dans ses sels par un courant de chlore chargé de tétrachlorure de carbone; JANNASCH et JILKE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3605 à 3608; 1907). — Un phosphate chauffé au rouge dans un courant de chlore chargé de tétrachlorure de carbone, abandonne son acide phosphorique. On absorbe l'acide phosphorique dans l'acide nitrique étendu. Le dispositif expérimental n'offre rien de particulier; les résultats cités sont précis.

H. COPAUX.

Une méthode colorimétrique pour la détermination de petites proportions de fer dans les alliages de cuivre; A. W. GREGORY (*Chem. Soc.*, t. 93, p. 93-95; 1.1908). — Cette méthode est basée sur la réaction colorée donnée par l'acide salicylique et le chlorure ferrique; cette réaction est modifiée par l'emploi d'une solution d'acide salicylique dans l'acide acétique et les essais sont effectués en présence d'acétate de sodium. Dans ces conditions, il se produit une coloration rouge foncé qui peut servir à reconnaître et doser colorimétriquement de très petites quantités de fer. L'action de la couleur bleue des sels de cuivre est détruite par addition d'une solution faible de cyanure de potassium, qui amène la formation d'un cyanure complexe incolore de cuivre et de potassium.

Le zinc et l'antimoine ne gênent pas la réaction; mais le plomb

doit être éliminé à l'état de sulfate. La présence du bismuth ne permet pas d'employer le nouveau procédé.

Cette méthode donne des résultats très exacts dans le cas où le pourcentage du fer dans les alliages de cuivre est assez faible pour nécessiter l'emploi d'une grande quantité de matière si le dosage était effectué par les méthodes gravimétriques ordinaires.

A. HÉBERT.

Deux méthodes volumétriques pour la détermination du chrome ; A. W. GREGORY et J. Mac CALLUM (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1846-1849 ; 11.1907). — Les auteurs ont modifié la méthode au persulfate pour la détermination du chrome dans le fer et l'acier et ont cherché à obtenir des résultats exacts dans le minimum de temps. — En présence de Mn, l'acide permanganique formé simultanément avec l'acide chromique, doit être réduit par addition d'une petite proportion de NH_4Cl ou au moyen de H_2O_2 . CrO^3 formé est titré par une solution déterminée de FeSO_4 . — Les auteurs décrivent également un procédé d'oxydation de Cr au moyen de bismuthate de sodium, qui donnerait des résultats très satisfaisants.

A. HÉBERT.

Sur la détermination de l'ammoniaque dans les eaux naturelles et sur la présence de la méthylamine dans ces eaux ; K. V. CHASTTCHKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 480-481 ; Proc.-verb. des séances ; 1906, fasc. 3). — Dans une note précéd. l'auteur avait indiqué que la teinte du ppté formé par le réactif de Nessler dans les eaux naturelles et dans les sol. des sels ammoniacaux n'est presque jamais la même, et il avait trouvé que le chloroplatinate d'Am préparé avec les bases contenues dans certaines eaux contient moins de Pt que ne l'indique la formule. Ce fait ne peut s'expliquer que par la présence d'autres bases organiques, et est confirmé par les observations suivantes.

La méthylamine donne avec le réactif de Nessler un dépôt jaune, mais à mesure que l'amine devient d'un poids moléc. plus élevé, la coloration diminue. La triméthylamine donne un ppté blanc. En mélangeant des sol. de NH_3 et de NH_2CH_3 en proport. convenables, on obtient des pptés de mêmes teintes que ceux fournis par les eaux naturelles. Il semble, d'après cela, que certaines eaux naturelles contiennent de la méthylamine, et peut-être d'autres amines. Il en résulte que la méthode colorimétrique pour le dosage de NH_3 dans les eaux est insuffisante. A. CORVISY.

Sur la méthode de combustion simplifiée de Dennstedt; BAUMERT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3475 à 3477; 1907). — Certains corps difficilement combustibles s'analysent mal par le procédé de Dennstedt; l'auteur croit avoir augmenté l'efficacité de la méthode en substituant au quartz platiné, l'amianté platinée, pour les substances halogénées et l'amianté imprégnée d'oxyde de cuivre, pour les autres. Les réactifs accessoires, oxyde puce, argent réduit, sont également diffusés dans l'amianté.

H. COPAUX.

Sur l'emploi du palladium comme substance de contact en analyse élémentaire; M. DENNSTEDT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3677 à 3681; 1907). — Réclamation de priorité contre Jacobsen et Landesen sur la substitution du palladium au platine en analyse élémentaire.

L'auteur fait observer une fois de plus que le palladium a l'inconvénient d'être plus altérable et que son action catalysante n'est pas supérieure à celle du platine. Pas plus avec le palladium qu'avec le platine ou l'oxyde de cuivre, on ne parvient à brûler totalement le méthane.

H. COPAUX.

Le trichlorure de titane en analyse volumétrique (3^e communication); KNECHT et HIBBERT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3819 à 3827; 1907). — Description des perfectionnements que les auteurs ont apportés à leur mode opératoire.

Certains corps nitrés, comme les acides picriques, dont ils n'avaient pu réaliser la réduction totale, se dosent exactement par emploi d'un excès de trichlorure de titane et une ébullition de 5 minutes dans un courant de gaz carbonique. L'excès du réducteur est titré en retour par l'alun de fer.

Le benzène, le toluène, le naphthalène dinitrés, insolubles dans l'eau, seront dissous dans l'alcool et traités comme les précédents. L'indigo et le sulfindigo seront dissous dans l'acide sulfurique, puis dilués et additionnés de sel de Seignette. De même, le sel de Seignette permettra de doser les colorants azoïques, sauf les jaunes, dont la couleur se superpose à celle du titanotartrate jaunâtre formé dans la réaction.

Dans le dosage des sels ferriques, les auteurs ont substitué au procédé à la touche de sulfocyanate, qu'ils employaient d'abord, l'addition directe au liquide d'un grand excès de sulfocyanate.

Ils titrent enfin l'hydrosulfite de soude en le faisant réagir sur le bleu de méthylène, dont l'excès non réduit par l'hydrosulfite est déterminé par le trichlorure de titane.

H. COPAUX.

Expériences sur la solution d'acétate cuivrique acide (réactif de Barfoed) comme moyen de distinguer le glucose du maltose, du lactose et du sucrose; F. C. HINKEL et H. C. SHERMAN (*Am. chem. Soc.*, t. 39, p. 1744-1747; 12.07). — Les auteurs précisent les conditions dans lesquelles doit se faire l'essai pour être concluant; ils ont pu ainsi déceler 0,0004 gr. de glucose, soit seul, soit en présence de maltose, de lactose ou de sucrose en quantité atteignant 0,02 gr. La réduction due aux disaccharides se produit s'il y a trop de sucre ou d'acide, ou si l'on chauffe trop longtemps. Pour obtenir la destruction complète du glucose, afin que le filtrat puisse être utilisé pour l'essai de maltose ou de lactose, il est nécessaire de limiter la quantité de glucose à 0,002 gr. environ pour 5 cc. du réactif.

O. BOUDOUARD.

Application de l'essai Renard pour l'huile d'arachides aux graisses solides; W. B. SMITH (*Am. chem. Soc.*, t. 39, p. 1756-1757; 12.07). — Discussion des conditions d'emploi de la méthode pour découvrir la sophistication des graisses solides.

O. BOUDOUARD.

Détermination des nitrates dans les légumes et fruits, les viandes salées, etc.; W. D. RICHARDSON (*Am. chem. Soc.*, t. 39, p. 1757-1767; 12.07). — On trouvera au mémoire original de nombreux résultats analytiques qui ont conduit l'auteur aux conclusions suivantes.

Les nitrates se trouvent dans les plantes à tout moment de leur végétation, et particulièrement au début. Dans les parties mûres, telles que les graines et les fruits, il n'y en a que de petites quantités. Quelquefois, on en trouve cependant une grande proportion (betteraves et navets).

La quantité de nitrates trouvée dans les légumes est du même ordre de grandeur, mais plutôt plus grande, que celle existant dans les viandes salées. Une personne soumise à un régime consistant en légumes frais consommera plus de nitrates qu'une personne soumise à un régime mixte (légumes et viandes salées). Une personne mangeant des légumes frais absorbe l'équivalent de 1 à 2 gr. de salpêtre.

O. BOUDOUARD.

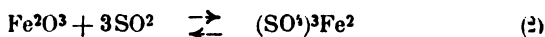
Essai de la méthode au polariscope pour la détermination de la gliadine; G. W. SHAW (*Am. chem. Soc.*, t. 39, p. 1747-1750; 12.07). — D'essais comparatifs faits avec la méthode généralement suivie (Gunning-Kjeldahl), l'auteur conclut que cette

méthode pourra rendre de grands services dans l'analyse des farines par suite de sa rapidité.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE INDUSTRIELLE

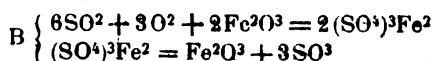
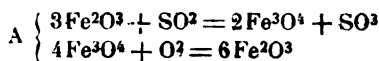
Étude sur le procédé de contact à l'oxyde de fer; G. KEPPELER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 532-547; 577-589; 3.1908). — L'auteur recherche les conditions les plus favorables pour la production catalytique de SO^3 en présence de l'oxyde de fer résiduel du grillage des pyrites. A cet effet, il étudie la marche des deux réactions



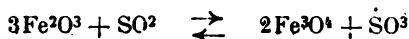
pour différentes températures et pour des mélanges gazeux à différentes teneurs en SO^2 .

Le rendement en SO^3 dépend surtout de la température, et aussi de la pureté des gaz et de leur composition. La température la plus favorable pour un mélange qui renferme 7 0/0 SO^2 , 10 0/0 O et 83 0/0 N , est de 665° (Rt. en SO^2 , 53,2 0/0 du SO^2 employé). Cette température optima est d'autant plus basse et le rendement d'autant plus élevé, que le SO^2 est plus dilué; pour une teneur en SO^2 de 4 0/0 cette température devient 650° et le Rt. 65 0/0; pour une teneur en SO^2 de 2 0/0 la température est de 628° et le Rt. de 72,5 0/0. On trouvera dans le mémoire original de nombreux tableaux numériques des mesures effectuées. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus par d'autres auteurs et notamment à ceux de Lunge et Bernhardt (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 17, p. 1041; 1904); les rendements trouvés par Lunge pour les températures comprises entre 450 et 600° sont notablement supérieurs, ils sont très voisins au-dessus de 600° . Les rendements de l'auteur sont voisins de ceux qui sont indiqués par quelques usines.

La formation de l'anhydride sulfurique, en présence de l'oxyde de fer, pourrait se comprendre par les réactions A ou B.



Afin de rechercher jusqu'à quel point interviennent ces réactions, l'auteur étudie la réduction de Fe^2O^3 par SO^2 et la formation de $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ par l'action de $\text{SO}^2 + \text{O}$ sur Fe^2O^3 . Il trouve que le passage de SO^2 sur Fe^2O^3 fournit très peu de SO^3 , et que la réaction doit se formuler



Il n'en est pas de même de l'oxyde de cuivre qui est beaucoup plus facilement réduit avec formation de sous-oxyde Cu^2O et de sulfate SO^4Cu ; à une température convenable ce dernier se décompose et fournit de l'anhydride sulfurique; ainsi se trouve expliquée l'influence favorable de l'oxyde de cuivre sur le pouvoir catalyseur des résidus de grillage des pyrites. Ces recherches montrent que la catalyse par Fe^2O^3 ne peut s'expliquer par les réactions A.

Le mélange $\text{SO}^2 + \text{O}$ réagit déjà à 280° sur Fe^2O^3 pour former $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$, lequel se produit en proportion notable à 450° . Mais cela n'indique pas si la production de sulfate ferrique est antérieure ou postérieure à la formation catalytique de SO^3 . Pour élucider cette question, l'auteur compare le rendement du sulfate ferrique ainsi formé, au rendement de SO^3 fourni par la catalyse. Il trouve que, dans un temps donné, il se produit plus de SO^3 par catalyse qu'il ne peut se combiner d'oxyde de fer à $\text{SO}^2 + \text{O}$. On ne peut donc admettre non plus les réactions B pour expliquer le pouvoir catalyseur de Fe^2O^3 ; ces réactions n'interviennent que pour seconder la catalyse.

La propriété que possède l'oxyde de fer d'absorber SO^2 engage l'auteur à expliquer le pouvoir catalytique de Fe^2O^3 par une condensation des gaz réagissants, analogue à celle admise en présence de la mousse de platine.

On sait que l'oxyde de fer employé comme catalyseur retient en même temps l'arsenic des gaz de grillage. Les recherches de l'auteur sur ce sujet montrent qu'au contact de Fe^2O^3 , l'acide arsénieux est oxydé et transformé en acide arsénique qui n'est plus réduit par SO^2 dilué.

P. CARRÉ.

Les nouvelles matières colorantes pour teinture et impression; P. KRAIS (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 686-687; 4.1908).

— L'« Actiengesellschaft für Anilinfabrication » fournit : le *jaune foulon G.A.*, pour laine, en bain acétique ou formique; et le *bleu naphtogène B*, colorant direct pour coton, recommandé pour copulation avec β -naphthol. — Les « Anilinfarbenfabriken Wülfsing, Dahl et C^{ie} », fournissent un grand nombre de colorants bleus dérivés

des cyanines; les *rouges vrais* RS, 3RS, BS, 3BS, et 10BS pour cotons; les *noirs alcalins* F.F., recommandés pour le coton préalablement traité à la formaldéhyde; le *brun d'anthracyle* C, pour laine en bain acide, donne par traitement au chrome un brun solide à la lumière et au foulon. — L'« Anilinfarben und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy », fournissent : la *cyanine ériochrome* R, pour impression sur coton avec un peu d'acétate de Cr et de ferricyanure de K, qui donne sur laine chromée des nuances bleu rougeâtre solides au foulon et au lavage; le *bleu au chrome* G, pour impression sur coton avec acétate de Cr, qui laisse des blancs par un traitement à l'hydrosulfite et au chlorate. — La « Badische Anilin und Soda Fabrik » fournit : l'*orangé* R, donnant un orangé vif par copulation avec la primuline diazotée. — L. Cassella et C^{ie}, fournissent le *gris diamine vrai* B. N., gris bleu clair, colorant direct pour coton, très solide à la lumière. — La « Chemische Fabrik vorm. Sandoz », fournit : les *noirs chloramines* E, EX, FF, colorants directs pour coton; les *indochromines* T et RR, pour laine mordancée au chrome; les *bleus omégas* FB et A, B et R, G et R, pour laine; le *violet sulfoné* 4R vrai, pour laine en bain acide, recommandé comme fond pour teinture en indigo. — Les fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse fournissent : les *rouges directs* B et G, pour cotons; les *verts* S, SS, N et NF, pour impression sur coton, très solides à la lumière. — Les « Farbenfabriken vorm. F. Bayer et C^{ie} », fournissent : le *gallo violet* D F et les bleus marine gallos 2GD et S, pour impression sur coton mordancé au chrome; le *grenat para* G, colorant substantif pour coton; l'*écarlate benzoïque* vrai 7BS, colorant direct pour coton; le *noir direct* RC, pour nopage; les *noirs sulfocyanines* 4B et BR, pour laine en bain acétique; et 16 nouveaux colorants pour laine peignée. — « Read Holliday and Sons », fournissent : les *noirs chlorazols* E et R, colorants directs pour coton donnant de belles nuances claires; le *noir titane* vrai B, pour coton, très solide à la lumière; les *bleus brillants demi-laine* BX, 2GX et RX et les *noirs demi-laine* A, BP, DP, GP, 2B, 4B et 2G, recommandés pour la teinture des vêtements demi-laine en un seul bain; les *jaunes chlorazols* A et B; le *bleu chlorazol* 14B; le *brun chlorazol* M; le *bleu marine chlorazol* R; le *bleu foncé chlorazol* B et le *violet chlorazol* 3B.

P. CARRÉ.

CHIMIE GÉNÉRALE

Séparation des solutions en plusieurs couches sous l'influence des sels ; W. SMIRNOFF (*Zeit. physik. Ch.*, t. 58, p. 667-682 ; 1907). — En ajoutant un sel à un mélange de deux liquides, on provoque souvent la séparation du mélange en deux couches superposées. Opérant sur le mélange d'acide isobutyrique et d'eau, l'auteur trouve que les sels métalliques sont d'autant plus actifs que la valence du métal est plus faible et son poids atomique plus bas.

Comme dans beaucoup d'autres cas, les radicaux positifs se rangent dans l'ordre d'activité suivant :



J. DUCLAUX.

Les tensions de vapeur de la triéthylamine, de la triméthyl-2.4.6-pyridine et de leurs mélanges avec l'eau ; R. T. LATTEY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1959-1971 ; 12.1907). — L'étude des courbes de tension totale pour ces mélanges montrent qu'ils se conduisent normalement ; les courbes de tension partielle peuvent être calculées au moyen de l'équation Duhem-Margules. Les courbes présentent un maximum quand les compositions de la vapeur et du liquide sont identiques. Aux températures auxquelles les miscibilités des composants sont limitées, il y a indication d'un second maximum dans la partie virtuelle des courbes.

A. HÉBERT.

Triéthylamine liquide ; R. T. LATTEY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1971-1973 ; 12.1907). — La comparaison des tensions de vapeur et des constantes critiques de la triéthylamine et d'autres liquides laisse penser que cette amine est un liquide unimoléculaire, ce qui est confirmé par une détermination du coefficient de température de l'énergie de surface moléculaire. A. HÉBERT.

Vitesse de réaction entre l'opsonine et les globules rouges ; BARRATT (*Zeit. physik. Ch.*, t. 58, p. 467-474 ; 1907). — Cette vitesse ne correspond pas à une réaction monomoléculaire.

J. DUCLAUX.

Sur les anneaux de diffusion ; LIESEGANG (*Zeit. physik. Ch.*, t. 59, p. 444-447 ; 1907). — Ayant obtenu, par diffusion dans une couche de gélatine, des anneaux de chromate d'argent, on dépose une goutte de chromate de potassium au milieu de ces anneaux, en un point où le sel d'argent est en excès : il se produit de nouvelles stratifications, et non pas un renforcement des premières. Ce fait est difficile à concilier avec la théorie d'Ostwald.

J. DUCLAUX.

La raison de l'action catalytique des ions H et OH dans les réactions hydrolytiques ; ROHLAND (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56 ; p. 319-320 ; 1906). — Cette action peut être due à une propriété particulière de l'eau à l'état naissant.

J. DUCLAUX.

Etudes sur la racémisation catalytique ; Chr. WINTHER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 486-511 et 719-749 ; 1906). — Les expériences ont porté sur la racémisation par l'action des alcalis, de l'acide mandélique (phénylglycolique) et surtout de l'acide tartrique. Une méthode a été trouvée pour l'analyse d'un mélange des divers acides tartriques. La racémisation et les transformations réciproques de ces acides marchent comme des réactions du premier ordre, et plus vite avec la soude qu'avec la potasse. L'acide tartrique inactif n'est pas formé directement, mais par l'intermédiaire du racémique. L'action racémisante peut être attribuée aux ions OH : il y a probablement formation avec les alcalis de sels complexes qui n'ont pu être isolés. De nombreux essais infructueux ont été faits en vue d'étudier comparativement la concentration des ions OH dans les lessives concentrées de soude et de potasse.

J. DUCLAUX.

Cinétique des réactions en solution non aqueuse ; C. TUBANDT (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 354, p. 259-324 ; 7.1907). — Etude de l'influence du solvant sur la vitesse d'inversion de la *l*-menthone par les bases et par les acides.

1° Inversion par les alcoolates. — La vitesse d'inversion de la *l*-menthone par les alcoolates dissous dans les alcools correspondants, croît avec le poids moléculaire de ces alcools, pour une série homologue ; avec les alcools isomères, la vitesse d'inversion croît des alcools primaires aux secondaires et aux tertiaires. L'addition d'un solvant indifférent (C^6H_6 , éther, CCl_4) à la solution alcoolique, fait passer la vitesse d'inversion par un minimum, et la

fait croître considérablement lorsque la proportion de ce solvant dépasse 90 0/0 ; dans le cas de C^6H^6 , cette vitesse décroît très légèrement jusqu'à une teneur de 50 0/0 en C^6H^6 , pour augmenter ensuite très rapidement. L'inversion de la *l*-menthone ne peut donc être attribuée à la présence des ions. L'addition d'eau à la solution alcoolique augmente ou diminue la vitesse d'inversion suivant l'alcool employé ; dans le cas de l'alcool méthylique, elle augmente légèrement avec la proportion d'eau ajoutée, tandis qu'elle diminue notablement dans le cas des alcools propylique et éthylique ; ces résultats montrent que l'on ne peut chercher aucune relation entre la conductibilité des alcools aqueux et la vitesse d'inversion.

2° Inversion par les acides. — L'inversion de la *l*-menthone par les acides en solution alcoolique, doit être étudiée avec des alcools absolument anhydres ; car la moindre trace d'eau diminue la vitesse d'inversion.

Cette vitesse d'inversion, étudiée tout d'abord avec des solutions alcooliques de HCl, varie avec le poids moléculaire et avec la structure des alcools de même façon que dans le cas où l'on emploie les alcoolates comme catalyseurs. L'influence retardatrice de l'eau croît avec le poids moléculaire de l'alcool employé comme solvant.

L'addition de C^6H^6 ou de CCl^4 à la solution alcoolique fait croître la vitesse d'inversion, tout d'abord lentement puis rapidement jusqu'à une teneur de 97 0/0 (C^6H^6), pour la faire décroître ensuite très brusquement. La vitesse de l'inversion par HCl est considérablement augmentée par la présence de sels neutres (chlorhydrates d'aniline, de triméthylamine, LiCl), tandis que l'inversion par les alcoolates n'est pas sensiblement influencée.

Le pouvoir invertissant des acides picrique et sulfosalicylique est assez faible ; il est augmenté par l'addition de $CHCl^3$ à la solution alcoolique, plus que par l'addition de C^6H^6 .

L'auteur a déjà montré (*Bull.* (3), t. 36, p. 346 ; 1906) que l'alcoolyse des sels peut se déterminer par la mesure de la vitesse d'inversion de la menthone. Les constantes d'alcoolyse ont été mesurées pour un certain nombre d'alcools. L'alcool méthylique est celui qui possède la constante la plus élevée ; cette constante décroît rapidement pour les alcools homologues à mesure que le poids moléculaire augmente ; dans le cas d'un mélange de C^6H^6 et d'alcool, elle diminue quand la teneur en C^6H^6 augmente.

Discutant le mécanisme de l'inversion de la menthone, il pense qu'il se forme des composés d'addition au groupement CO du catalyseur, seul ou combiné au solvant. Cette addition doit se faire d'autant plus facilement, et par conséquent la vitesse d'inversion

doit être d'autant plus grande que le pouvoir hydrolytique du solvant est plus faible.

Nous renverrons au mémoire original pour les nombreux tableaux numériques qui accompagnent cette étude. P. CARRÉ.

Émulsions ; S. U. PICKERING (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 2001-2021 ; 12.1907). — Quand on agite de l'huile de paraffine avec une solution de savon mou, il se forme une émulsion prenant naissance à la surface et contenant généralement 65 à 82 0/0 de son volume d'huile. On peut obtenir cependant des émulsions contenant jusqu'à 99 0/0 d'huile qui sont alors presque solides. Le caractère de l'huile n'affecte pas les résultats, non plus que la durée et la force de l'agitation et la proportion de savon, quand ces quantités ont atteint une certaine limite.

La quantité d'huile dans une émulsion arrivée à l'état d'équilibre décroît de haut en bas, mais avec tendance à se disposer par couches de composition sensiblement uniforme.

Des solutions d'autres substances organiques : gélatine, lait, amidon, albumine, saponine, etc., agissent aussi pour émulsionner l'huile de paraffine. Toutes ces émulsions se désémulsionnent souvent spontanément, et ce cas se présente si la substance émulsionnante est détruite, par exemple, si on ajoute un acide ou un sel de sodium à une émulsion savonneuse.

Les électrolytes ne paraissent pas avoir d'action désémulsionnante ; l'addition de paraffine non émulsionnée à une émulsion en amène la destruction.

Dans une émulsion, les globules huileux doivent être maintenus séparés, parce qu'ils sont entourés d'une pellicule formée de particules solides beaucoup plus petites que les globules eux-mêmes. Ces particules solides doivent être tirées de la solution qui, dans tous les cas, contient une substance ne présentant que peu d'affinité pour l'eau et insoluble dans la paraffine, ce qui amène sa précipitation dans le voisinage des globules de paraffine.

Apparemment, un précipité consistant en une substance insoluble qui est mouillée plus aisément par l'eau que par l'huile, doit, si elle est dans un état suffisant de division, agir également comme une matière émulsionnante, et, dans plusieurs cas, il est possible de voir au microscope les particules solides qui enveloppent les globules d'huile. Les émulsions faites avec un émulsionnant insoluble sont analogues, à plusieurs points de vue, à celles faites avec le savon, etc., sauf qu'elles semblent ne jamais se désémulsionner spontanément ; cette désémulsion spontanée étant,

sans doute, due au fait que les particules solides, comme dans le cas du savon, sont solubles dans l'eau et sont continuellement redissoutes et reprécipitées, produisant ainsi des circonstances favorables pour la réunion des globules huileux.

Les sulfates basiques de fer et de cuivre sont, parmi ces substances, celles qui donnent d'excellentes émulsions. Ils peuvent prendre naissance par addition de chaux ou d'eau de chaux aux sulfates normaux, et la paraffine, après agitation à refus ou même après simple secousse du mélange, produit l'émulsion. Par suite de la facilité de la préparation et de l'absence de « désémulsion » spontanée, ces émulsions possèdent la propriété de ne pas se décomposer par addition de soude caustique (comme le sont les émulsions au savon), ce qui constitue un avantage, la soude caustique étant employée quand l'émulsion sert aux arrosages d'hiver pour les arbres. Quand on emploie le sel de cuivre, l'émulsion possède toutes les propriétés des bouillies bordelaises.

Plusieurs autres substances précipitées agissent comme émulsionnants, mais cette propriété est détruite aussitôt qu'elles ont été séchées ou qu'elles ont été privées, d'une manière quelconque, de leur structure pulvérulente.

Les solides, qui ne sont pas suffisamment pulvérulents pour agir comme émulsionnants, peuvent, dans plusieurs cas, quand ils existent en proportion considérable, former des quasi-émulsions. Dans celles-ci, les particules d'huile sont seulement mélangées avec les particules de solides et peuvent en être séparées par simple dilution avec de l'eau. La chaux est un exemple d'une substance formant une quasi-émulsion ; d'autres substances, notamment les précipités récemment formés et probablement tous les solides cristallins, paraissent incapables de former même des quasi-émulsions.

A. HÉBERT.

Sur l'adsorption dans les solutions ; H. FREUNDLICH (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 385-470 ; 1906). — Le charbon a, sur les substances dissoutes, un pouvoir adsorbant considérable. On arrive très rapidement à un état d'équilibre, qui ne dépend que des quantités de matières en présence et non de l'ordre dans lequel elles ont été mélangées. La relation entre la quantité x de substance adsorbée par 1 gr. de charbon, et sa concentration c dans le liquide à la fin de l'expérience, est en général de la forme

$$x = \beta c^{\frac{1}{p}}$$

où β et p sont deux constantes (avec l'exception des composés

fortement dissociés). Les acides aromatiques sont adsorbés en beaucoup plus grande quantité que les acides gras et surtout que les sels inorganiques. Dans des dissolvants autres que l'eau, l'adsorption est d'autant plus faible que la tension superficielle est plus petite. La valeur des coefficients p dépend peu de la nature du corps adsorbé et du corps adsorbant ; elle est même assez voisine de celle qui correspond à l'adsorption des gaz par le charbon. On peut déduire en partie les lois de l'adsorption de la théorie de Gibbs, d'après laquelle un corps dissous dans un liquide dont il diminue la tension superficielle doit venir se concentrer à la surface. — On a observé quelques actions catalytiques du charbon : formation d'éthers et oxydations de corps organiques.

J. DUCLAUX.

Sur l'adsorption et l'occlusion. La nature de la soi-disant phase solide ; Morris W. TRAVERS (*Zeit. physik. Ch.*, t. 61, p. 241-248 ; 1907). Remarques ; H. FREUNDLICH (*ibid.*, p. 249-254). — Discussion relative au mémoire analysé ci-dessus. M. Travers pense qu'il faut réserver le nom de solutions solides aux mélanges isomorphes cristallisés.

J. DUCLAUX.

L'agglutination et les réactions analogues au point de vue physique ; B. H. BUXTON et Ph. SHAFFER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 47-63 ; 1906), BUXTON et TEAGUE (*ibid.*, p. 64-75 et 76-89). — Recherches sur les analogies entre l'agglutination et les précipitations de suspensions ou de colloïdes. La neutralisation électrique des particules en suspension n'est pas la cause unique de la précipitation : dans certains cas on peut invoquer une action chimique.

J. DUCLAUX.

L'agglutination au point de vue physique ; O. TEAGUE et B. H. BUXTON (*Zeit. physik. Ch.*, t. 60, p. 469-506 ; 1907). — Étude de la précipitation de couleurs d'aniline et de l'agglutination des bactéries, considérées comme deux phénomènes du même ordre ; étude de la précipitation mutuelle de deux couleurs, ou d'une couleur et d'une suspension bactérienne.

J. DUCLAUX.

Séparation de matières colorantes par diffusion ; LEHMANN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 718-720 ; 1907). — On peut séparer des substances colorantes, et les reconnaître dans un mélange, en utilisant leur inégale diffusion dans des gelées.

J. DUCLAUX.

Variations de la diffusion dans les gelées ; BECHHOLD et ZIEGLER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 105-121 ; 1906). — La diffusion dans les gelées est plus lente que dans l'eau pure, et d'autant plus que la gelée est plus épaisse. L'addition d'un sel, ou d'une substance organique, modifie en général la vitesse de cette diffusion. On n'a pas trouvé de relation nette entre ces modifications et l'élévation ou l'abaissement du point de fusion de la gelée.

J. DUCLAUX.

Contribution à l'étude de la formation des hydrosols et hydrogels ; A. LOTTERMOSER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 60, p. 451-463 ; 1907). — Dans les phénomènes de formation des hydrosols et de leurs transformations en hydrogels, les réactions chimiques jouent un rôle essentiel. En particulier la stabilité de l'hydrosol est liée à la présence, en plus ou moins grand excès, de certains ions spéciaux à chaque colloïde (*hydrosolbildende Ionen*), qui en déterminent le signe électrique et la plupart des propriétés. L'adsorption par les colloïdes est, dans bien des cas, une simple réaction chimique.

L'auteur ne pense pas que la filtration sur une membrane de collodion puisse servir à séparer les micelles du liquide intermicellaire, et admet par suite que les résultats que l'on a cru obtenir par cette méthode ne sont pas fondés. En particulier les micelles du colloïde n'auraient pas de conductibilité propre.

J. DUCLAUX.

Germes amicroscopiques d'or ; ZSIGMONDY (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 65-76 ; 1906). — L'auteur appelle *amicroscopiques* des particules plus petites que celles que l'on peut voir avec l'ultramicroscope. De telles particules existent dans le verre à l'or incolore ; il s'en forme aussi par la réduction chimique des sels d'or. Leur diamètre doit être voisin de 2-3 μ . Elles ont la propriété de provoquer presque instantanément sur elles le dépôt de l'or dans une solution réductrice de laquelle il ne se déposerait spontanément qu'avec une grande lenteur, comme s'il s'agissait d'une solution sursaturée. La particule ainsi grossie peut, si l'on répète l'opération, devenir ultramicroscopique, puis microscopique, ce qui permet de calculer son diamètre initial.

J. DUCLAUX.

Précipitation de solutions d'argent en voie de réduction par l'or colloïdal ; ZSIGMONDY (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 77-82 ; 1906). — Les particules amicroscopiques d'or (voir résumé précé-

dent) ont la propriété de faire déposer rapidement l'argent dans des mélanges de formol et de nitrate d'argent ammoniacal, tels que la réduction spontanée du métal y soit très lente. L'argent se dépose sur les grains d'or.

J. DUCLAUX.

Le mouvement propre des particules colloïdales et le deuxième principe de la thermodynamique ; Th. SVEDBERG (*Zeit. physik. Ch.*, t. 59, p. 451-458 ; 1907). — Il semble qu'on puisse imaginer des systèmes mécaniques, utilisant le mouvement des particules, et dont le fonctionnement serait en contradiction avec le deuxième principe.

J. DUCLAUX.

Etude des colloïdes par la méthode de filtration ; H. BECHHOLD (*Zeit. physik. Ch.*, t. 60, p. 257-318 ; 1907). — Application à un grand nombre de cas nouveaux de la méthode, déjà connue, de filtration des solutions colloïdales à travers des gelées, notamment à travers une membrane de collodion. Ce procédé permet d'apprécier la grosseur des particules du colloïde et dans certains cas, de concentrer une solution colloïdale ou d'extraire les particules du liquide ambiant. Il peut être appliqué à l'étude des phénomènes d'adsorption : à rechercher, par exemple, ce que deviennent, soit les antiseptiques, soit les toxines et les corps analogues, dans les liquides organiques. Dans certains cas aussi il se substitue avantageusement à la dialyse. Enfin il peut servir à l'obtention d'eau à peu près, sinon rigoureusement stérile.

J. DUCLAUX.

Quelques recherches sur la détermination ultramicroscopique des solubilités ; W. BILTZ (*Zeit. physik. Ch.*, t. 58, p. 288-292 ; 1907). — L'ultramicroscope peut servir à la détermination de la solubilité des sels très peu solubles : pour cela, on mélange des solutions de plus en plus diluées des réactifs dont la double décomposition donne ces sels, et on examine à quel moment on cesse d'y apercevoir des particules solides. En admettant alors que tout est dissous, on obtient des résultats concordant suffisamment avec ceux que donnent les autres méthodes.

J. DUCLAUX.

CHIMIE MINÉRALE

Sur la formation d'oxydes d'azote dans l'ozoniseur; W. MANCHOT (*D. ch. G.*, t. 41, p. 471-472; 22.2.1908). — L'auteur, revenant sur un récent travail qu'il a publié en commun avec M. W. Kampschulte (*ibid.*, t. 40, p. 4984), dans lequel il avait cru devoir assigner à l'ozone des propriétés acides, a reconnu depuis que les faits observés proviennent de ce que l'oxygène employé pour être ozonisé renfermait de faibles quantités d'azote, lesquelles avaient donné lieu à la formation du peroxyde d'azote. L'ozone, débarrassé de celui-ci, par exemple, au moyen de lavages dans une lessive alcaline, n'offre plus aucune propriété acide; il est vrai que la teneur en oxygène actif est alors fortement abaissée.

L. BOURGEOIS.

La solubilité des sulfures des métaux lourds dans l'eau pure; O. WEIGEL (*Zeit. physik. Ch.*, t. 58, p. 293-300; 1907). — Ces solubilités ont été mesurées par la méthode des conductibilités, en admettant que la partie dissoute est complètement hydrolysée et que la conductibilité propre de l'hydrogène sulfuré est négligeable, ce que l'expérience vérifie. Les sulfures précipités cristallisent au sein de l'eau, et sont plus solubles dans le premier état que dans le second.

J. DUCLAUX.

Sur l'arsenic jaune; remarques au sujet d'une publication de M. G. Linck; H. ERDMANN (*D. ch. G.*, t. 41, p. 521-523; 22.2.1908). — Article de polémique; le mémoire visé se trouve dans le *Zeit. anorg. Ch.*, t. 56, p. 396-400.

L. BOURGEOIS.

Sur la chaleur de formation de l'antimoniure d'hydrogène; A. STOCK et F. WREDE (*D. ch. G.*, t. 41, p. 540-543; 22.8.1908). — En décomposant par une étincelle électrique du gaz SbH_3 pur enfermé dans un tube à robinet sous pression d'une demi-atmosphère (le tube serait en général brisé par l'explosion, si l'on opérait sous la pression ordinaire), placé dans le calorimètre, les auteurs trouvent pour la chaleur de formation d'une mol. SbH_3 à la T ordinaire, à partir des éléments, le nombre —33,98 cal. Berthelot et Petit (*Ann. chim. phys.*, 6^e série, t. 48, p. 77) avaient

trouvé — 86,8 cal., en mesurant la chaleur de décomposition par le brome ; les causes de l'écart trouvé, notamment l'impureté de SbH_3 , sont discutées.

L. BOURGEOIS.

Sur les combinaisons cyanées du fer ; K. A. HOFMANN (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 352, p. 54-72 ; 1. 1907). — Les recherches antérieures de l'auteur (*Bull.* (3), t. 2, p. 479, 569 ; 1907) ont montré que la coloration bleue de certains dérivés cyanés du fer, doit être attribuée à ce que le fer s'y trouve à la fois à l'état trivalent et à l'état divalent. Dans le ferrocyanure ferrique bleu, les valences affectées par le fer peuvent, sous l'influence de la lumière, osciller suivant



la configuration stable à l'état de repos étant $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cy}^6\}\text{Fe}^{\text{III}}\text{K}$. Cette manière de voir est confirmée par les recherches suivantes :

La réduction d'un mélange équimoléculaire de ferrocyanure de potassium et d'alun de fer et d'ammonium par H_2O_2 fournit le bleu de Berlin, $\text{FeCy}^6\text{Fe}^{\text{III}}\text{K} + \text{Aq}$ ou bien $\text{FeCy}^6\text{Fe}^{\text{III}}\text{H} + 2 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; la réduction par l'hydroxylamine fournit le bleu de Turnbull. — L'auteur montre en outre la grande facilité de polymérisation du cyanure ferreux. Lorsqu'on traite par l'ammoniaque une solution de chlorure ferreux et d'acide cyanhydrique, il se forme, après polymérisation, FeCy^3 , $\text{FeCy}^3 \cdot 2\text{HCy}$ et $\text{FeCy}^3 \cdot \text{FeCy}^3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cy}$, qui, après transposition et oxydation, fournissent des dérivés de l'acide ferrocyanhydrique, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cy}^6 \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\text{H}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cy}^6 \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\text{NH}_4$; avec une proportion plus grande d'ammoniaque, il se forme du ferrocyanure d'ammonium.

La décomposition de l'acide ferrocyanhydrique ou de ses sels en solution aqueuse ne conduit jamais au cyanure ferreux, mais toujours au polymère $\text{Fe}^2\text{Cy}^6\text{H}^3$. La décomposition des sels de la forme $\text{FeCy}^6\text{Fe}^{\text{III}}\text{Me}$, par l'hydrogène sulfuré ou par l'oxalate d'ammonium à la lumière solaire, fournit une substance bleue, identique au bleu Mouthier, pour laquelle l'auteur démontre la constitution $\text{FeCy}^6\text{Fe}^{\text{II}}\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Il prépare ce bleu de la façon suivante : 95 gr. de ferrocyanure de potassium, 50 gr. de AmCl et 100 cc. d'ammoniaque concentrée sont dissous dans 11,5 d'eau. A la liqueur filtrée, on ajoute une solution de FeCl_3 (10 gr. fer et 150 cc. HCl à 20 0/0) en agitant. Le précipité verdâtre agité avec H_2O_2 à 2 0/0 devient d'un beau bleu ; l'excès d'oxyde de fer est éliminé par des lavages au tartrate d'ammoniaque et au chlorhydrate d'ammoniaque. Le bleu qui résulte de l'oxydation du précipité

obtenu en liqueur acide avec le ferrocyanure de potassium et le chlorure ferreux possède des propriétés très voisines du précédent. La formule est probablement $(\text{FeCy}^{\text{e}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Me})^2 + \text{Aq.}$ P. CARRÉ.

Recherches sur la séparation des terres rares du groupe de l'yttrium, A. BETTENDORF (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 352, p. 88-110; 1.1908). — Etude de la séparation des éléments de l'orthite et de la gadolinite.

1° *Orthite*. — La cristallisation fractionnée des formiates des éléments rares de l'orthite a permis de les séparer en 3 groupes, pour lesquels, $\text{R}''\text{O} = 120, 91,7$ et $80,5$. — La fraction, $\text{R}''\text{O} = 120$, (la moins soluble) renferme du didyme, du samarium, du gadolinium et du terbium; ces deux derniers ont été séparés des deux premiers par l'intermédiaire de leurs sulfates. — La fraction $\text{R}''\text{O} = 91,7$, soumise au traitement de Bahr et Bunsen (décompositions fractionnées des nitrates), fournit un mélange débarrassé de la majeure partie de l'yttrium, et donne alors $\text{R}''\text{O} = 103,4-105$; le fractionnement continué par précipitation au moyen du sulfate de soude, conduit (après avoir été répété 6 fois) à une portion débarrassée de l'yttrium, semblable à la fraction $\text{R}''\text{O} = 120$, obtenu par le fractionnement des formiates. Par précipitation fractionnée au moyen d'ammoniaque diluée, il a été retiré de cette portion du gadolinium, et du terbium. — La fraction $\text{R}''\text{O} = 80,5$ se compose surtout de terres yttriques, ainsi que l'indique son spectre; après fractionnement par la méthode de H. Rowland, elle donne $\text{R}''\text{O} = 75,17$.

2° *Gadolinite*. — La cristallisation fractionnée des sulfates doubles (de K) ne permet pas d'en séparer les éléments. Ces derniers ont été séparés par la méthode d'Auer de Welsbach, en trois groupes : matières premières pour ytterbine, pour erbine et terres yttriques. — Le premier, soumis à des précipitations fractionnées par l'ammoniaque, a donné pour la portion moyenne, $\text{R}''\text{O} = 131$ et $131,5$; les premières fractions renfermaient du scandium et les dernières du thulium. — Le second groupe a été séparé, par la méthode d'Auer de Welsbach, en quatre autres pour lesquels $\text{R}''\text{O} = 129-127, 126,5, 123$ et 120 . Le premier ($\text{RO} = 129-127$), après l'élimination de quantités encore notables d'ytterbine, donne une terre rouge rosé avec $\text{RO} = 126,5$, laquelle peut à son tour être fractionnée, ce qui fait penser à l'auteur que l'*erbine* de Clève n'est que de l'ytterbine impure. Le second ($\text{RO} = 126,5$) était en quantité trop faible pour être étudié; la cristallisation fractionnée des formiates donne encore $\text{R}''\text{O} = 126,5$ pour les différentes fractions.

Les deux autres sont constituées par un mélange dont on trouvera le spectre dans le mémoire original ; elles paraissent donner une fraction constante pour laquelle $R''O = 124,7$, mais en trop faible quantité pour que son étude ait été approfondie. L'auteur indique en outre que la séparation de l'holmium et de l'erbium est plus rapide par précipitation fractionnée au moyen d'une solution concentrée de SO^4Na^2 , que par l'ammoniaque. — Les terres yttriques, fractionnées par la méthode de Rowland, ont donné une fraction, $R''O = 75,3$, voisine de la fraction, $RO = 75,17$, obtenue avec l'orthite, mais dont le spectre présente quelques raies qui ne se rencontrent pas dans cette dernière.

P. CARRÉ.

Trois expériences de cours ; E. KNECHT (*D. ch. G.*, t. 41, p. 498-499 ; 28.2.1908). — I. *Synthèse du carbure de calcium et de l'acétylène*. On dépose un morceau de calcium gros comme un pois dans une cavité creusée sur un morceau de charbon de bois, on chauffe à l'aide d'une petite flamme de chalumeau, le calcium s'enflamme avec une belle lueur jaune orangé et disparaît aussitôt dans les pores du charbon. Après refroidissement, on trouve une masse dure de C^2Ca , facile à séparer du charbon tendre qui l'entoure, réagissant au contact de l'eau de la façon connue. — II. *Autoxydation visible*. Une sol. de MnO^4K acidulée par SO^4H^2 est additionnée peu à peu d'une sol. de sulfate de sesquioxyde de titane commercial $(SO^4)^3Ti^2$; la coloration vire graduellement à l'écarlate, puis, si l'on a bien opéré, au jaune orangé (peroxyde de titane) ; enfin, par un excès, devient incolore. Le sulfate titanique $(SO^4)^2Ti$ n'agit naturellement pas sur MnO^4K . — III. *Précipitation du cuivre métallique par le sulfate de sesquioxyde de titane*. Une sol. très étendue de SO^4Cu est additionnée d'une sol. de $(SO^4)^3Ti^2$; au bout de quelques minutes, on voit la liq. acquérir un fort reflet cuivré par réflexion, tandis qu'elle paraît bleue par transmission ; elle tient alors en suspension du cuivre métallique tellement divisé qu'il passe à travers les filtres, au moins pour la plus grande partie. C'est une des réactions les plus sensibles qui existent pour le cuivre (1 p. dans 1 000 000 p. d'eau). Avec des sol. plus concentrées, la pptation est immédiate, la liqueur devient opaque et prend l'aspect du cuivre massif.

L. BOURGEOIS.

La réaction des sulfates métalliques et des alcalis caustiques ; S. U. PICKERING (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1981-1988 ; 12. 1907). — Les alcalis, ajoutés aux solutions de sulfates métalliques

variés, précipitent un sulfate basique défini, sauf dans le cas du manganèse et du magnésium, dans lequel il se dépose de l'hydrate. Quand la précipitation est complète, l'addition ultérieure d'alcali convertit le sulfate basique en un autre, quelquefois même en deux autres produits plus basiques (par exemple, pour le cuivre et le nickel) ou en hydrate (aluminium). Quand on emploie un excès des alcalis les plus énergiques (potasse ou soude), le produit de la réaction est vraisemblablement toujours l'hydrate, mais dans le cas de la chaux, il n'en est pas ainsi (voir *Chem. Soc.*, 1880, t. 37, p. 807). Dans plusieurs cas examinés, différents alcalis ont donné les mêmes résultats au point de vue de la basicité des sulfates précipités; l'existence des onze sulfates basiques suivants a été établie de cette façon. Il y a lieu d'y remarquer la prédominance du nombre 5 comme coefficient des équivalents d'oxydes métalliques existants. Les sept premiers sont les seuls formés quand la totalité du métal a été précipitée de la solution; les autres sont produits par l'action de quantités croissantes d'alcalis :

5NiO, 3SO ³	5NiO, 2SO ³
4CuO, SO ³	5CuO, SO ³
4CoO, SO ³	5NiO, SO ³
4CdO, SO ³	10CuO, SO ³
5ZnO, SO ³	
10FeO, SO ³	
5(Al ² O ³) ³ , 2SO ³	

A. HÉBERT.

La chimie des bouillies bordelaises ; S. U. PICKERING (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1988-2001 ; 12.1907). — Les substances formées par addition de chaux au sulfate de cuivre, comme dans la préparation des bouillies bordelaises, dépendent des proportions de chaux employées et peuvent être :

- | | |
|--|---|
| 1° 4CuO, SO ³ , 0,06CaSO ⁴ ; | 3° 10CuO, SO ³ , 1,3CaSO ⁴ ; |
| 2° 5CuO, SO ³ , 0,25CaSO ⁴ ; | 4° 10CuO, SO ³ , 4CaO, SO ³ ; |

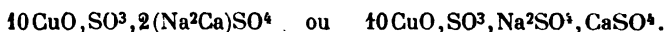
peut-être 5° 10CuO, SO³, 10CaOSO³ ou 6° CuO, 3CaO; le corps le plus fréquent est le 4°.

L'action de la bouillie bordelaise paraît dépendre de la mise en liberté du sulfate de cuivre normal par action de l'acide carbonique sur le sulfate basique; cette action n'apparaît qu'après un certain laps de temps, le sulfate basique de calcium devant être décomposé avant que le sulfate basique de cuivre soit attaqué. En employant seulement la quantité de chaux suffisante pour former le corps 4CuO, SO³, la présence du sulfate basique de calcium et,

par suite, le retard qu'elle apporte à cette action, sont évités. En ajoutant la quantité de sulfate de cuivre normal mise en liberté (pour une prise donnée de sulfate de cuivre), la valeur insecticide du mélange est deux fois et demie plus grande que quand il est composé du corps $10\text{CuO}, \text{SO}^3, 4\text{CaO}, \text{SO}^3$.

Pour obtenir le sulfate basique $4\text{CuO}, \text{SO}^3$, 1 gr. de sulfate de cuivre cristallisé mis en solution doit être précipité par 134 cc. d'eau de chaux. Ce mélange est plus actif que la bouillie bordelaise normale, faite avec plus du double de cette quantité de sulfate de cuivre précipitée par un lait de chaux en excès.

Quand le sulfate de cuivre est précipité par la chaux en présence d'un excès de sulfate de sodium, le précipité contient du sulfate de sodium et du sulfate de calcium; le sulfate le plus basique a pour formule :



Les sulfates basiques de cuivre précipités par la soude ne contiennent pas de quantité appréciable de sulfate de sodium, à moins qu'il n'existe un grand excès de ce sel dans le liquide. Ils diffèrent essentiellement de ceux obtenus avec la chaux, bien que la basicité soit la même dans les deux cas.

Le sulfate de nickel avec la chaux donne un sulfate basique contenant une très petite quantité de sulfate de calcium; mais si la chaux est en excès, le sulfate basique est privé de presque tout son acide, le précipité consistant essentiellement en oxyde double de nickel et de calcium. S'il existe un excès de sulfate de sodium dans le liquide, le précipité contient plus de sulfate de calcium; mais les résultats sont compliqués par le nickel qui se redissout pour former vraisemblablement un sulfate double de nickel et de sodium.

A. HÉBERT.

Les nitrites doubles de mercure et des métaux alcalins;
P. Ch. RAY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 2031-2033; 12.1907). — L'auteur a montré que le nitrite mercurieux, traité par un grand excès d'eau, subit la dissociation :



mais que près de 22 pour 100 du sel primitif reste en solution (*Chem. Soc.*, 1897, t. 71, p. 340; *Bulletin* (3), t. 18, p. 949); en ajoutant à la solution une quantité suffisante de nitrite alcalin ou même de nitrite d'argent, la portion inaltérée du nitrite mercurieux se dédouble tandis que le nitrite ajouté reste inaltéré (*Proc.*,

1899, t. 15, p. 103). La dissociation du nitrite mercurieux cesse quand il s'est formé un composé plus stable, le nitrite mercuroso-mercurique $\text{Hg}(\text{NO}^2)^2 + 4\text{Hg}^2(\text{NO}^2)^2$ (*Chem. Soc.*, 1902, t. 81, p. 645; *Bulletin* (3), t. 28, p. 983); et si on additionne la solution d'un nitrite alcalin, ce dernier se combine aussitôt au nitrite mercurique, un composé plus stable étant formé. Le nitrite mercurieux ainsi déplacé, étant instable en présence d'eau, se dissocie; et cette réaction est favorisée par suite de la tendance de l'un des produits de dissociation, le nitrite mercurique, à s'unir avec le nitrite alcalin. Ces faits fournissaient une nouvelle méthode pour la préparation d'une série de sels doubles. Pour cela, on fait une pâte avec le nitrite mercurieux et le nitrite alcalin, on ajoute de l'eau, on filtre et on évapore le filtrat dans le vide.

On a préparé ainsi les nitrites mercuriques et potassiques $\text{Hg}(\text{NO}^2)^2 + 2\text{KNO}^2$; $\text{Hg}(\text{NO}^2)^2 + 3\text{KNO}^2 + \text{H}^2\text{O}$; les nitrites mercuriques et de Na : $\text{Hg}(\text{NO}^2)^2 + 1\frac{1}{2}\text{NaNO}^2$, $\text{Hg}(\text{NO}^2)^2 + 2\text{NaNO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$, et les nitrites mercuriques et lithiques $\text{Hg}(\text{NO}^2)^2 + 4\text{LiNO}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}^2)^2 + \text{LiNO}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

A. HÉBERT.

Les oxynitrates d'argent mercuroso-mercuriques et le remplacement isomorphe du mercure univalent par l'argent; P. C. RAY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 2033-2037; 12.1907. — En opérant comme il est dit dans le mémoire précédent du même auteur et en remplaçant le nitrite alcalin par le nitrite d'argent, on obtient un sel double de mercure et d'argent du même type; mais il se fait des produits cristallins jaunes contenant du mercure mercurieux et mercurique et de l'argent, le radical acide étant le nitrate au lieu du nitrite.

Par concentration du nitrite mercuroso-mercurique, il se fait des oxynitrates mercuro-mercuriques (*Chem. Soc.*, 1905, t. 87, p. 174; *Bulletin* (3), t. 34, p. 1096).

Une petite portion du nitrite mercurieux est remplacée par du nitrite d'argent et la solution renferme ainsi un mélange de nitrite mercurique argentique et de nitrite mercuroso-mercurique. Son évaporation spontanée amène la cristallisation d'une série d'oxynitrates d'argent mercuroso-mercuriques hydratés, dans chacun desquels le mercure mercurieux est remplacé isomorphiquement par de l'argent.

A. HÉBERT.

CHIMIE ORGANIQUE

Sur les transformations isomériques des bromures de la forme $C^*H^{2n+1}Br$ et $C^*H^{2n}Br^2$ par la chaleur ; **A. FAWORSKY** (*Ann. Chem.*, t. 354, p. 325-343 ; 7.1907). — Il résulte de ces recherches que lorsqu'on chauffe un bromure de la forme $C^*H^{2n+1}Br$ ou $C^*H^{2n}Br^2$, les proportions des divers bromures qui prennent naissance par isomérisation à une température déterminée sont les mêmes, quel que soit celui de ces isomères dont on est parti. Si l'on admet que ces isomères se forment par suite de l'élimination et de la fixation successive de HBr , on est obligé de restreindre la règle de Saytzev d'après laquelle l'élimination d'hydracide dans les dérivés halogénés affecte toujours l'hydrogène fixé sur le carbone le moins hydrogéné.

L'auteur montre, en effet, que le bromure d'isopropyle chauffé à 250° peut donner du bromure de propyle, et que les isomérisations du bromure d'isobutyle en bromure de butyle tertiaire, et du bromure d'iso-amyle en bromure d'iso-amyle tertiaire, sont également réversibles. Les équilibres étudiés sont les suivants :

BROMURE D'ISOBUTYLE ET BROMURE DE BUTYLE TERTIAIRE ; W. TOLSTOPJATOW (t. 354, p. 343-347 ; 7.1907). — 360 gr. de bromure de butyle tertiaire chauffés 6 heures à $210-220^\circ$, ont donné 44 gr. de bromure d'isobutyle ; il se forme aussi des produits secondaires parmi lesquels on rencontre un bromure d'isodibutyle et une bromhydrine du tri-isobutylène.

BROMO-ISOPENTANES, E. FRITZMANN (t. 354, p. 347-354 ; 7.1907). — Le bromure d'iso-amyle tertiaire, chauffé 8 heures à 220° , renferme : 75-80 0/0 de bromure tertiaire, 15 à 20 0/0 de bromure secondaire, 3-4 0/0 des deux bromures primaires et 1-2 0/0 de produits secondaires, notamment des dibromures et des tribromures.

BROMURE D'ÉTHYLÈNE ET BROMURE D'ÉTHYLIDÈNE ; N. SOKOWNIN et N. ZINEWSKI (t. 354, p. 354-364 ; 7.1907). — Les deux isomères chauffés à $300-315^\circ$ fournissent un mélange identique, dans lequel domine le bromure d'éthylène ; il se forme en même temps du bromure d'éthyle et de l'éthane tribromé.

DIBROMOPROPANES; N. SOKOWNIN (t. 354, p. 364-375; 7.1907). — Le dibromo-1.2-propane, chauffé à 240-250°, fournit du dibromo-2.2-propane et du dibromo-1.3-propane. Le dibromo-2.2-propane peut aussi se transformer en dibromo-1.2-propane. — **DIBROMISO-BUTANES.** Le *dibromo-1.2-isobutane* $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CH}_2\text{Br}$ fournit du dibromo-1.3-isobutane $(\text{CH}_2\text{Br})(\text{CH}_3)\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$; il se forme aussi du bromure de butyle tertiaire, du bromure d'isobutyle et du tribromobutane. — **DIBROMOBUTANES.** Le dibromo-1.2-butane fournit les isomères 2.3, 1.4 et 1.3.

DIBROMO-ISOPENTANES; L. KUTSCHEROW (t. 354, p. 375-389; 7.1907). — Le dibromo-2.3-isopentane, chauffé à 180-185°, fournit les isomères $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$ et $(\text{CH}_2\text{Br})(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$; les autres bromures biprimaires possibles n'ont pu être trouvés. Il se forme en même temps du mono- et du tribromopentane. Le *bromo-1.4-isopentane* dist. à 80-89° sous 11^{mm},5; $D_D^{20} = 1,7225$.

P. CARRÉ.

Le dédoublement de l'alcool octylique secondaire (méthylhexylcarbinol. Octane-ol 2); R. H. PICKARD et J. KENYON (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 2058-2061; 12.1907). — L'alcool octylique secondaire peut former aisément avec l'anhydride phtalique un éther phtalique acide. On obtient ainsi par cristallisation fractionnée des sels de l'ucine dans l'acétone le *d*-phtalate acide d'octyle secondaire et le composé lévogyre correspondant par cristallisation fractionnée des sels de cinchonidine dans l'acétone aqueuse.

Les phtalates acides d'octyle secondaires ont un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 48^{\circ}2$ en solution éthylique; par hydrolyse, ils donnent les alcools purs de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 9^{\circ}8$. A. HÉBERT.

Sur le glucose; R. BEHREND (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 353, p. 106-122; 3.1907). — Etude du *glucose-β*. — 12 gr. de glucose α sont dissous dans 30 gr. de pyridine anhydre à l'ébullition; après 10 min. d'ébullition, la solution est agitée 32 heures; on laisse reposer 14 heures, et on sépare les cristaux de β-glucose formé. Ces derniers f. vers 148-150° et donnent en solution aqueuse, après 8 min. $\alpha_D = +23^{\circ},28$, après 23 heures α_D (constant) $= +52^{\circ},7$, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire initial de $+20^{\circ},7$ (par extrapolation). Le *pentacétate du β-glucose* crist. dans l'alcool en aig. f. à 126-127°. Le glucose β paraît identique avec le glucose γ de Tanret (*Bull.* (3), t. 13; p. 733; 1895).

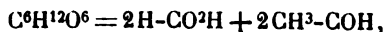
On sait que la phénylhydrazone du glucose existe sous deux formes isomériques de pouvoirs rotatoires différents et pouvant se transformer l'une dans l'autre. L'auteur n'a pu constater aucun rapport entre ces deux phénylhydrazones et les deux variétés α et β du glucose. — La β -phénylhydrazone de Skraup se prépare en triturant 3 gr. de glucose avec 6 gr. de phénylhydrazine ; après 1/2 heure on ajoute 20 cc. d'alcool absolu et on agite jusqu'à cristallisation après avoir séparé l'excès de glucose ; elle f. à 106-107° ; après 20 mm. $\alpha_D = -5^\circ$ (ce qui correspond à un pouvoir rotatoire initial de -2°). — L' α -phénylhydrazone de E. Fischer s'obtient en agitant 3 gr. de glucose avec un mélange de 3 gr. de phénylhydrazine, 25 cc. d'alcool absolu et 2 gr. d'ac. acét. ; après 1/2 heure tout est dissous ; la cristallisation commence au bout de 3 heures ; les lamelles déposées, séparées 24 heures après, f. à 159-160° ; après 15 min. $\alpha_D = -64^\circ$ (ce qui correspond à un pouvoir rotatoire initial de -70°) ; pour l' α et la β -hydrazone le pouvoir rotatoire final est de -50° .

L'oxime du glucose (3^{er}, 9), traitée par l'anhydride acétique (16^{er}) en solution dans la pyridine (24 gr.), fournit le *dérivé hexa-acétylé* de Wohl, f. à 110-111° après cristallisation dans l'alcool ; il se forme en même temps le *dérivé déca-acétylé* d'un anhydride de la glucosoxime $C^{12}H^{14}O^{11}N(CO-CH_3)^{10}$, masse vitreuse, $\alpha_D = +36.75$, et le *nitrile de l'acide penta-acétylgluconique*. Les proportions de ces 3 substances dépendent des conditions de l'expérience. Il n'a été trouvé aucun rapport entre la birotation de la glucose-oxime et les glucoses α et β .

P. CARRÉ.

Fermentation du sucre sans diastase ; H. SCHADE (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 1-46 ; 1906). — **Rectification** à ce travail (*ibid.*, t. 60, p. 510-512 ; 1907). — La décomposition des sucres sous l'influence des alcalis donne un grand nombre de produits dont la coloration brune rend la réaction très difficile à suivre.

Dans son premier mémoire, l'auteur annonçait que cette coloration était due à la résinification de l'aldéhyde éthylique qui était un produit constant de la réaction, et qu'on pouvait l'éviter en empêchant, par un moyen quelconque, l'accumulation de cette aldéhyde. Il pensait que la décomposition du sucre s'effectuait suivant la formule



mais il a reconnu depuis que toute cette première partie de son travail était inexacte.

Il a montré, d'autre part, qu'un mélange équimoléculaire d'aldéhyde acétique et d'acide formique se transforme presque quantitativement, sous l'action du noir de rhodium, en acide carbonique et en alcool. On peut ainsi reproduire, sans l'intervention d'une diastase, une phase possible ou probable de la fermentation des sucres.

J. DUCLAUX.

Transformation d'une tri-oléine optiquement inactive en un glycéride et en un acide optiquement actifs ; I. LEWKOWITSCH (*Chem. Zeit.*, t. 32, p. 54 ; 1908). — Critique du travail de C. Neuberg et E. Rosenberg (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 191), qui prétendent avoir saponifié asymétriquement le glycéride de l'acide dibromo-stéarique (ou hexabromure d'oléine) au moyen de la lipase.

L'auteur croit plutôt que l'activité optique serait due à de petites quantités d'huile de ricin introduites dans leurs expériences par la lipase.

ED. BAUER.

Les formes desmotropes de l'éther acétylacétique à basse température ; H. STOBBE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 352, p. 132-146 ; 1.1907). — L'auteur étudie la vitesse de la transformation



à la température de -78 à -64° , en solution dans les alcools méthylique, éthylique, butylique et amylique, et recherche si cette vitesse peut être appréciée au moyen de la réaction colorimétrique que donne FeCl^3 avec la forme énolique.

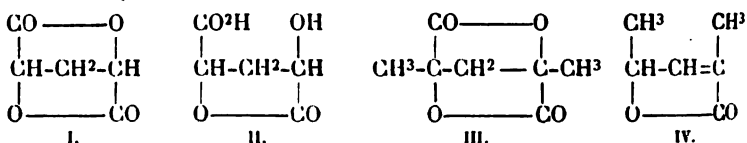
On refroidit pendant 20 min. deux solutions, dont l'une (A) est constituée par une solution d'éther acétylacétique dans l'alcool absolu (M/1000 dans 5 cc.), l'autre (B) est formée par une solution de FeCl^3 dans l'éther anhydre (M/1000 dans 5 cc.). On ajoute alors, en même temps, à A, M/1000 FeCl^3 , en solution dans l'éther anhydre, et à B, M/1000 éther acétylacétique. Les 2 solutions sont d'abord jaune clair, puis elles deviennent brun clair pour prendre finalement une coloration rouge. Ces transformations s'effectuent plus rapidement dans A que dans B, et pour A, elles diffèrent suivant l'alcool dans lequel on a dissous l'éther acétylacétique. L'influence accélératrice des alcools, sur l'énolisation de l'éther acétylacétique, est proportionnelle aux nombres 8, 8, 19 et 32, pour les alcools méthylique, éthylique, butylique et amylique. L'auteur fait remarquer que les constantes diélectriques de ces alcools croissent dans l'ordre inverse.

P. CARRÉ.

Cryoscopie de l'éther acétylacétique dans le chloroforme. H. STOBBE et S. MULLER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 352, p. 147-151; 1.1907). — L'éther acétylacétique est monomoléculaire à -62° (point de fusion du chloroforme pur). K, pour $\text{CHCl}_3 = 499$.

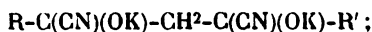
P. CARRÉ.

Sur les dilactones; R. FITTIG (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 353, p. 113; 3.1907). — La *pentadilactone* (I) et l'*acide pentoxylactonique* (II) ont été préparés par Fittig et Müller, à partir de l'acide α,α -dioxylglutarique; mais ils sont difficiles à purifier, et seront décrits ultérieurement. Ils régénèrent facilement le dioxyl-acide. La *diméthylpentadilactone* (III) a déjà été étudiée par Zelinsky (*Bull.* 3), t. 8, p. 718; 1892), d'après lequel elle ne s'hydrate pas en présence de l'eau. L'auteur a trouvé que cette dilactone fixe facilement une molécule d'eau, pour donner un *acide isodiméthylpentoxylactonique* crist. avec une mol. H_2O , identique à l'acide diméthylldioxylglutarique décrit par Zelinsky.

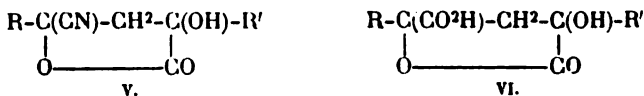


Par distillation, l'acide oxylactonique régénère la dilactone, en même temps qu'il se forme de l' α -méthylpentène-lactone (IV) qui, avec les bases, fournit les sels de l'acide α -méthyllévulique. L'acide diméthylldioxylglutarique n'a pu être préparé; la décomposition des sels par les acides fournit l'acide oxylactonique.

Les lactones des dioxyl-acides homologues ont été préparées au moyen de la propionyl-, de la butyryl- et de l'éthylacétylacétone. Ces dicétones fixent à froid et en solution aqueuse concentrée, 2KCN , pour donner des composés du type



qui sont transformés par dilution ou par CO_2 en dinitriles. Ces derniers, saponifiés par HCl à 0° , fournissent des *lactonitriles* (V), qui se transforment en *acides oxylactoniques* (VI) par l'action de HCl concentré à la température ordinaire, et qui, par ébullition avec l'eau, perdent HCN pour donner des acides oxycétoniques.



De ce que les radicaux R et R' sont différents, on peut attendre

deux lactonitriles isomères. Cette formation d'isomères n'a été constatée que dans le cas des dérivés de l'éthylacétylacétone. La saponification des lactonitriles conduit aux acides oxylactoniques correspondants, lesquels, sous l'influence de la chaleur, sont transformés en dilactones. Ces dilactones, par ébullition avec l'eau, régénèrent l'acide oxylactonique. Les dioxy-acides n'ont pu être isolés.

Il a été préparé d'une manière analogue, à partir de l'acétonyl-acétone, la *diméthylhexadilactone* et deux acides isomères : l'*acide diméthyldioxy-adipique* et l'*acide isodiméthyldioxy-adipique*. Ce dernier se transforme dans le premier par ébullition avec l'eau. Ces deux dioxy-acides, chauffés à 160° dans le vide, perdent une molécule d'eau pour donner les acides oxylactoniques correspondants; à une température plus élevée, ces derniers fournissent la diméthylhexadilactone. Les dioxy-acides correspondant aux δ,δ -dilactones sont plus stables que les dioxy-acides correspondant aux γ,γ -dilactones.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE DIMÉTHYLDIOXYGLUTARIQUE; **P. KRAUS** (t. 353, p. 13-24; 3.1907). — L'*acide diméthylpentoxylactonique* $C^7H^{10}O^5$, préparé d'après les indications de Zelinsky (*loc. cit.*), crist. dans H^2O en tables rhomb. f. à 186°, peu sol. dans l'eau froide, l'alcool, l'éther, $CHCl^3$; $(C^7H^9O^5)^2Ca$, lam. blanches; $(C^7H^9O^5)^2Ba + 3H^2O$, longues aig.; $C^7H^9O^5Ag$, ppté insol. Chauffé avec l'eau de baryte, il donne le sel de Ba de l'*acide diméthyldioxyglutarique* $C^7H^{10}O^6Ba$, crist. en lamelles peu sol.; $C^7H^{10}O^6Ca + 1/2 H^2O$, sol. dans l'eau chaude; ces deux sels traités par HCl régénèrent l'acide oxylactonique, f. à 186°. La *diméthylpentadilactone* (III) crist. dans l'éther en aig. blanches f. à 105°, dist. à 258°, sol. dans l'alcool, $CHCl^3$, peu sol. dans H^2O , l'éther, C^6H^6 ; chauffée avec l'eau, elle fournit l'*acide isodiméthylpentoxylactonique* $C^7H^{10}O^5 + H^2O$, f. à 102° (acide diméthyldioxyglutarique de Zelinsky), crist. anhydre dans l'éther, f. à 107°; $(C^7H^9O^5)^2Ca + 9H^2O$, $(C^7H^9O^5)^2Ba + H^2O$, $C^7H^9O^5Ag$. L' α -*méthylpentène-lactone* (IV) est un liq. incolore dist. à 205-207°; traitée par les bases, elle conduit à l'*acide α -méthyllé-vulique*, dont il a été préparé les sels de Ca, Ba et Ag, et dont la *phénylhydrazone* crist. dans C^6H^6 en aig. blanches, puis se transforme à l'air en une huile brune.

DÉRIVÉS DES ACIDES MÉTHYLÉTHYL- et MÉTHYLPROPYLDIOXYGLUTARIQUES; **J. von PANAYEFF** (t. 353, p. 24-38; 1.1907). — Le dinitrile de l'*acide méthyléthyldioxyglutarique*,



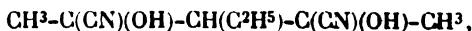
précipité par l'éther de sa solution alcoolique, forme des lamelles f. à 145° (décomp.), insol. dans H²O et CHCl³. — Le *lactonitrile* (V avec R=CH³ et R'=C²H⁵) crist. dans l'éther en prismes incolores f. à 114°, sol. dans l'éther et CHCl³, peu sol. dans H²O. Par ébullition avec l'eau, il perd HCN et donne un acide cétonique C⁷H¹²O⁴, liq. épais dist. à 160-165° sous 100 mm., très sol. dans l'eau, l'alcool et l'éther; (C⁷H¹¹O⁴)²Ca+H²O, prismes brillants; *phénylhydrazone*, C¹³H¹⁸O³N², crist. dans l'éther en tables incol. f. à 121° (décomp.), s'altérant rapidement à la lumière. — L'*acide méthyléthylpentoxylactonique* C⁸H¹²O⁵+H²O, (VI avec R=CH³ ou C²H⁵, R'=C²H⁵ ou CH³), (dinitrile précédent + 10 fois la quantité calculée de HCl, 3 à 4 jours à la température ordinaire et extraction à l'éther), crist. dans l'eau en tables rhombiques f. à 84°, sol. dans l'éther et CHCl³; anhydre il f. à 122°; (C⁸H¹¹O⁵)²Ca, sol. dans l'eau; C⁸H¹¹O⁵Ag, ppté blanc. Par ébullition avec un lait de chaux, il fournit le *sel de Ca de l'acide méthyléthylodioxyglutarique*, C⁸H¹²O⁶Ca+6H²O; le *sel d'Ag*, C⁸H¹²O⁶Ag², forme des crist. tabulaires. L'action des acides régénère l'acide oxylactonique. — La *méthyléthylpentadilactone*, C⁸H¹⁰O⁴, obtenue en chauffant l'acide oxylactonique dans le vide jusqu'à ce qu'il ne perde plus d'eau, crist. dans CS² en lamelles brillantes f. à 55°; traitée par l'eau elle régénère l'acide oxylactonique.

Le dinitrile de l'acide méthylpropyldioxyglutarique,



crist. dans l'éther en prismes f. à 137° (décomp.); le *sel de K*, C⁹H¹²O²N²K², crist. dans l'alcool absolu en lamelles. Le *lactonitrile*, (V avec R=CH³ et R'=C³H⁷), crist. dans l'éther en prismes monocliniques f. à 125°, sol. dans l'alcool, CHCl³ et l'éther, peu sol. dans l'eau.

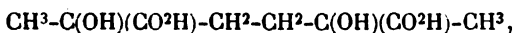
DÉRIVÉS DE L'ACIDE ÉTHYLDIMÉTHYLDIOXYGLUTARIQUE; W. PETERS (t. 353, p. 38-51; 3.1907). — La réaction de KCN sur l'éthylacétylacétone conduit à deux *dinitriles* isomères,



f. à 139° et à 124°, séparés par cristallisations fract. dans l'éther et dans CHCl³; l'*isodinitrile* (f. à 124°) est plus sol. que le dinitrile f. à 139°, il cristall. en aiguilles, tandis que son isomère (f. à 139°) crist. en tables. — Le *lactonitrile*, C⁹H¹²O³N, crist. dans l'éther en tables rhombiques f. à 109°; l'*isolactonitrile* f. à 72°. L'*acide éthyl diméthylpentoxylactonique*, C⁹H¹⁴O⁵, crist. dans un mélange

d'éther et de ligroïne en prismes f. à 140° , sol. dans H^2O , CHCl^3 , l'alcool, peu sol. dans C^6H^6 ; lessels de Ca et Ba sont très sol. dans l'eau; $\text{C}^9\text{H}^{13}\text{O}^5\text{Ag}$, ppté blanc; par ébullition avec un excès de chaux et de baryte, on obtient les sels de l'*acide éthyldiméthylodioxyglutarique*, $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^6\text{Ba}(\text{Ca})$, lesquels, traités par les acides, régénèrent l'acide oxylactonique. La transformation de l'isolactonitrile en acide iso-éthylméthylpentoxylactonique n'a pas réussi; après 6 jours de contact avec HCl concentré, on peut isoler l'*amide* de cet acide, $\text{C}^9\text{H}^{15}\text{O}^4\text{N}$, crist. en tables f. à 223° , sublim. au-dessus de 250° . L'*éthyldiméthylpentadilactone*, $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{O}^4$, crist. dans la ligroïne en rhomboèdres f. à 52° , insol. dans l'eau et l'alcool froids; fixe très facilement H^2O pour régénérer l'acide oxylactonique.

ACIDE DIMÉTHYLDIOXY-ADIPIQUE ET DÉRIVÉS; **F. LENTZ** (t. 353, p. 52-64; 3.1907). — L'*acide diméthylodioxy-adipique*,



crist. dans l'eau en prismes monocliniques qui se ramollissent à $200\text{-}202^{\circ}$, f. en se décompos. à $206\text{-}208^{\circ}$, peu sol. dans l'éther et CHCl^3 . Le sel de Ca, $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{O}^6\text{Ca} + 6\text{H}^2\text{O}$, se dissout dans 340 p. d'eau bouill. et 2400 p. d'eau froide. Le sel de Ba, $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^6\text{Ba} + 5\text{H}^2\text{O}$ est sol. dans l'eau; $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{O}^6\text{Ag}^2$, ppté blanc. L'*acide diméthylhexa-oxylactonique* $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^5$ crist. dans un mélange d'éther et de C^6H^6 en gros crist. f. à $139\text{-}140^{\circ}$. — L'*acide isodiméthylodioxy-adipique*, crist. dans l'eau en aig. qui se ramollissent à 175° , f. en se décomp. à 189° , plus sol. que le précédent dans l'eau et dans l'éther, presque insol. dans CHCl^3 . Le sel $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^6\text{Ca} + 5\text{H}^2\text{O}$ est plus sol. que le sel de l'acide isomère; sel de Ba $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^6\text{Ba} + 5\text{H}^2\text{O}$. L'*acide iso-diméthylhexa-oxylactonique* crist. dans un mélange d'éther et de C^6H^6 en lamelles incolores f. à 153° . — La *diméthylhexadilactone* $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^4$, crist. dans l'éther, f. à $95\text{-}96^{\circ}$; l'action des alcalis régénère l'acide diméthylodioxy-adipique f. à $206\text{-}208^{\circ}$. P. CARRÉ.

Sur les dérivés de l'acide mésaconique; **R. ANSCHUTZ** (Lieb. Ann. Chem., t. 353, p. 139-143; 4.1907). — L'auteur avait indiqué (Bull. (3), t. 20, p. 207; 1898) que la saponification ménagée du mésaconate diéthylique fournit un éther mono-éthylique f. à $67\text{-}68^{\circ}$, identique à celui que l'on prépare au moyen de l'éther méthylacétylacétique, et que l'éthérification ménagée de l'acide mésaconique fournit un éther mono-éthylique isomère f. à 42° .

L'éthérification ménagée de l'acide mésaconique fournit, en réalité, un mélange de deux isomères qui possèdent le même point

de fusion, mais dont le mélange fond à une température inférieure de 20° environ.

ETHERS MONOMÉTHYLIQUES ET MONO-ÉTHYLIQUES ET DÉRIVÉS; F. HAAS et O. SIEPLEIN (t. 353, p. 144-166; 4.1907). — L'éthérification de 150 gr. d'acide mésaconique par 600 gr. d'alcool méthylique à 4 0/0 HCl, fournit un mélange de deux mono-éthers isomères (f. à 36-46°) qui n'ont pu être séparés. La demi-saponif. du diéther donne le *mésaconate α-monométhylique* $\text{CH}_3\text{CO}^2\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CO}^2\text{H}$, crist. dans l'éther de pétrole, f. à 52°; $K=0.0359$; *sel d'ammonium* $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{NO}^4$ f. à 153-154°. Le *mésaconate α-mono-éthylique* $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^4$, crist. dans C^6H^6 en aig. f. à 67°, dist. à 141°, 6-142°, 2 sous 14 mm., sol. dans l'éther, l'alcool, CHCl_3 ; $K=0.0342$; *sel d'ammonium* $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{NO}^4$, f. à 127-128°. — Le *mésaconate β-mono-méthylique* $\text{CH}_3\text{CO}^2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CO}^2\text{H}$, préparé à partir du méthylacétate de méthyle (Cloez, *Bull.* (3), t. 3, p. 601; 1890), crist. dans l'éther de pétrole en aig. f. à 81°, dist. à 135-137° sous 13 mm.; $K=0.051$; *sel d'ammonium* f. à 144-146°. Le *mésaconate β-mono-éthylique* crist. dans C^6H^6 en prismes f. à 68°, un peu moins sol. dans l'eau que son isomère α; $K=0.0553$; *sel d'ammonium* f. à 102-103°. Les *sels d'Ag* de ces quatre éthers forment des pp^{ts} caillabottés. — Ces éthers-acides ont été transformés en chlorures par PCl_5 .

Le *chlorure du mésaconate α-monométhylique* $\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^3\text{Cl}$ dist. à 80° sous 13 mm., $D_{20}^{20}=1.224$; ... du *mésaconate β...* dist. à 79° sous 13 mm., $D_{20}^{20}=1.232$; ... du *mésaconate α-mono-éthylique* $\text{C}^7\text{H}^9\text{O}^3\text{Cl}$ dist. à 86-87° sous 13 mm., $D_{20}^{20}=1.173$; ... du *mésaconate β...* dist. à 88-90° sous 13 mm., $D_{20}^{20}=1.184$. Il se forme en même temps un peu des anhydrides correspondants: l'*anhydride du mésaconate α-monométhylique* $[\text{CH}_3\text{CO}^2\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CO}]^2\text{O}$ est une huile dist. à 190-195° sous 13 mm., $D_{20}^{20}=1.232$; ... du *mésaconate β...* $(\text{CH}_3\text{CO}^2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CO})^2\text{O}$ dist. à 190-195° sous 13 mm., $D_{20}^{20}=1.263$; ... du *mésaconate α-mono-éthylique* $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^7$ dist. à 202-203° sous 13 mm., $D_{20}^{20}=1.159$; ... du *mésaconate-β...* dist. à 200-205 sous 14 mm., $D_{20}^{20}=1.187$. Le *mésaconate α-éthylique-β-méthylique* $\text{C}^8\text{H}^9\text{CO}^2\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CO}^2\text{CH}_3$ dist. à 95°, 2-95°, 8 sous 13 mm., $D_{20}^{20}=1.079$. Le *mésaconate α-méthylique-β-éthylique* dist. à 97-98° sous 13 mm., $D_{20}^{20}=1.076$.

AMIDES, ANILIDES ET P-TOLUIDIDES DE L'ACIDE MÉSACONIQUE; J. DRUGMANN, F. HAAS et O. SIEPLEIN (t. 353, p. 166-188; 4.1907). — Les deux amides isomères antérieurement décrites par Drugmann (*Diss. Bonn*, 1898) ont été reconnues identiques avec

l' α -monamide mésaconique. L'action de NH_3 sur les chlorures d'acides correspondants a permis de préparer : l'*amide β du mésaconate α -méthylique* $\text{CH}_3\text{CO}^2\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CONH}^2$ crist. dans l'éther en aig. f. à 103° ; l'*amide β du mésaconate α -éthylique* f. à 78° . L'*amide mésaconique β* $\text{CO}^2\text{H-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CONH}^2$, crist. dans H_2O , f. à 174° ; *sel d'ammonium* $\text{C}^3\text{H}^{10}\text{N}^2\text{O}^3$, f. à $144\text{-}146^\circ$; *sel d'Ag* $\text{C}^3\text{H}^6\text{NO}^3\text{Ag}$; aig. blanches insol. L'*amide α du mésaconate β -méthylique* $\text{CONH}^2\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CO}^2\text{CH}_3$, crist. dans l'éther, f. à 117° ; l'*amide α du mésaconate β -éthylique* f. à 96° . L'*amide mésaconique α* $\text{NH}^2\text{CO-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CO}^2\text{H}$ crist. dans H_2O , f. à 222° ; *sel d'ammonium* f. à $183\text{-}184^\circ$; *sel d'Ag*, ppté caillebotté. — L'*anilide mésaconique β* $\text{CO}^2\text{H-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CO-NH-C}^6\text{H}_5$ crist. dans H_2O en lamelles f. à 163° ; *sel d'Ag*, ppté caillebotté. L'*anilide β du mésaconate α -méthylique* f. à $91\text{-}92^\circ$; ... α -éthylique f. à 72° . L'*anilide mésaconique α* $\text{C}^6\text{H}_5\text{-NH-CO-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CO}^2\text{H}$ crist. dans l'alcool en aig. f. à 202° . L'*anilide α du mésaconate β -méthylique* f. à 92° ; ... β -éthylique f. à 92° . — La *p-toluidide mésaconique- β* crist. dans l'eau en aig. f. à 184° ; *sel d'Ag* $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{NO}^3\text{Ag}$, poudre blanche. La *p-toluidide- β du mésaconate α -méthylique* f. à 105° ; ... α -éthylique f. à 99° . La *p-toluidide mésaconique- α* crist. dans H_2O en aig. f. à 196° ; *sel d'Ag*, poudre blanche. La *p-toluidide- α du mésaconate β -méthylique* f. à 135° ; ... β -éthylique f. à 103° .

ACTION DE L'ANILINE ET DE LA P-TOLUIDINE SUR LE CHLORURE DE MÉSA-CONYLE ; O. SCHARFENBERG et O. SIEPLEIN (t. 353, p. 188-196 ; 4.1907). — Le groupement COCl α du chlorure de mésaconyle réagit sur les bases plus facilement que le groupement β . Le *chlorure de mésaconyle* dist. à $64\text{-}65^\circ$ sous 14 mm. Le *chlorure de l'anilide α -mésaconique* $\text{C}^6\text{H}_5\text{-NH-CO-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COCl}$ crist. dans C^6H_6 , f. à 107° ; il est transformé par la soude en anilide mésaconique α , et par CH_4O , en anilide α du mésaconate β -méthylique. Le *chlorure de la p-toluidide mésaconique- α* crist. dans C^6H_6 en aig. jaune soufre, f. à 115° . — L'*amide β de l'anilide α -mésaconique* $\text{C}^6\text{H}_5\text{-NH-CO-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CONH}^2$ crist. dans l'eau en aig. f. à 165° . L'*amide β de la p-toluidide α -mésaconique* f. à $177\text{-}178^\circ$. L'*anilide α de la p-toluidide β -mésaconique* f. à 189° ; l'*anilide β de la p-toluidide α -mésaconique* f. à 183° . La *di-p-toluidide mésaconique* $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{N}^2\text{O}^2$ f. à 212° .

CONSTITUTION DU MÉSACONATE ACIDE D'ARGENT DE PEBAL ; O. SIEPLEIN (t. 353, p. 196-208 ; 4.1907). — L'action des iodures alcooliques sur le mésaconate acide d'Ag, obtenu par ébullition du sel neutre avec une solution d'acide mésaconique, montre que sa

constitution correspond à un dérivé β , $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}^3)-\text{CO}^2\text{Ag}$. Cette réaction, ainsi que les précédentes, montrent que l'acidité du carboxyle β est supérieure à l'acidité du carboxyle α .

P. CARRÉ.

Contribution à l'étude de quelques mercaptals acides; B. HOLMBERG et K. MATTISSON (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 353, p. 123-130; 3.1907). — L'acide méthylène-bis-thioglycolique $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^4\text{S}^2$, obtenu par la condensation de 2 mol. d'acide thioglycolique avec 1 mol. de formaldéhyde (en solution à 40 0/0), crist. dans l'eau en prismes blancs f. à $128^{\circ}5$, -129° , sol. dans l'alcool, l'éther, l'ac. acét., peu sol. dans C^6H^6 et CHCl^3 ; $\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^4\text{S}^2\text{Na} + \text{H}^2\text{O}$, prismes blancs sol. dans H^2O ; $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^4\text{S}^2\text{Ca} + \text{H}^2\text{O}$, ppté blanc; l'éther éthylique est une huile incolore qui ne peut être dist. sans décomposition. — L'acide benzylidène-bis-thioglycolique cristallise dans H^2O en aig. f. à 126 - 127° ; $\text{K}=0,0575$ - $0,0697$, $\mu_{\infty}=375$; sel neutre de Na, masse amorphe hygroscopique; sel acide de Na, crist. avec 1 mol. H^2O ; sel de Ba, $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{O}^4\text{S}^2\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, crist. en lamelles; éther éthylique, huile non dist. — L'acide méthylène-bis- α -thiolactique, $\text{CH}^2[\text{S}.\text{CH}(\text{CH}^3)\text{CO}^2\text{H}]^2$, crist. dans l'éther et f. à 130 - 131° . — L'acide benzylidène-bis- α -thiolactique crist. dans l'eau ou dans le benzène, f. à 138 - 140° . P. CARRÉ.

Sur l'acide méthinetrithioglycolique; B. HOLMBERG (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 353, p. 131-138; 3.1907). — L'acide méthinetrithioglycolique, $\text{CH}(\text{S}.\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H})^3$, résulte de la condensation de l'acide formique avec l'acide thioglycolique en présence de ZnCl^2 , HCl ou SO^4H^2 ; il se forme aussi par condensation de l'acide thioglycolique avec le formiate d'éthyle ou la formamide. Il crist. dans l'eau en lamelles blanches f. à 173° en un liq. laiteux qui, après solidification, f. à 170 - 171° en un liq. clair, sol. dans l'acétone, l'alcool, l'éther, l'ac. acét. Les sels sont cristallins et hygroscopiques; $(\text{C}^7\text{H}^7\text{O}^6\text{S}^3)^2\text{Ca} + 6\text{H}^2\text{O}$, sol. dans H^2O ; $(\text{C}^7\text{H}^7\text{O}^6\text{S}^3)^2\text{Pb}^3$, très difficilement sol. dans l'eau. Ether éthylique, huile incolore. L'acide, oxydé par l'eau de Br, fournit de l'acide sulfo-acétique, caractérisé par son sel d'aniline, $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}^2-\text{SO}^2\text{OH}, \text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$, crist. dans l'alcool absolu en lamelles f. à 185° . P. CARRÉ.

Le remplacement des radicaux alcooliques par des groupes méthyle dans les composés d'ammonium substitués; H. O. JONES et J. R. HILL (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 2083-2089; 12.1907). Les auteurs ont montré (*Proc.*, 1901, t. 17, p. 205; *Chem. Soc.*

1905, t. 87, p. 1726; *Bulletin* (3), t. 36, p. 659) que les groupes allyle et benzyle sont rapidement déplacés dans les amines ou les composés d'ammonium quaternaire par le groupe méthyle, par traitement à l'iodure de méthyle, soit à la température ordinaire, soit à 100°.

Les auteurs ont constaté de nouveau que les autres radicaux alcool. : éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle et iso-amyle, sont tous remplacés par des groupes méthyle, tantôt à froid, mais plus facilement à chaud par traitement à l'iodure de méthyle.

Les deux séries de composés ammoniques dérivés de la diméthylaniline et de la parabromodiméthylaniline (Hill, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1907, t. 14, p. 166) ont été examinés et dans chaque cas, on a trouvé comme produit final le composé phényltriné-thylé. Le remplacement est dû à la dissociation du sel d'ammonium, en solution iodo-méthyllique, en amine tertiaire et iodure alcool., l'amine tertiaire se combinant alors à l'iodure de méthyle pour produire le composé triméthylé qui est, dans chaque cas, le moins soluble de tous ces corps. La facilité avec laquelle les différents groupes sont remplacés est très variable et dépend à la fois du degré de dissociation et de la solubilité du sel d'ammonium. Le groupe éthyle ou isobutyle est le plus facilement remplacé et le groupe iso-amyle est le plus difficile à déplacer. A. HÉBERT.

Dérivés de la valine inactive ; E. FISCHER et J. SCHENKEL (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 354, p. 12-20; 5.1907). — Le chlorure de l'acide α -bromo-isovalérique inactif (dist. à 59° sous 15 mm.), condensé avec le glyocolle, fournit l' α -bromo-isovalérylglycine $(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{CHBr}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$, crist. dans l'eau en prismes f. à 139°-140° (corr.) en se décomp. après s'être ramollis à 136°, sol. dans l'alcool, l'éther acétique, l'acétone, CHCl_3 , C_6H_6 . Avec l'ammoniaque à 100°, celle-ci donne la valylglycine racém. $(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$, crist. dans un mél. d'eau et d'alcool en prismes f. à 251° (corr.) en se transformant en anhydride; sel de Cu, crist. en prismes; il se forme en même temps une autre substance qui est probablement de l'acide diméthylacrylique. L'anhydride de la valylglycine, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, crist. dans l'alcool en prismes f. à 252° (corr.), peu sol. dans l'acétone, C_6H_6 , et moins encore dans CHCl_3 et l'éther. — L' α -bromo-isovalérylalanine A, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NBr}$, moins soluble dans l'eau que son isomère B, crist. en prismes f. à 129-132° (corr.) avec déc. L'isomère B, dont la pureté n'est pas affirmée, se déc. vers 246° (corr.).

L'anhydride de la valylalanine, $C^6H^{14}O^3N^2$, crist. dans l'alcool en aig. f. à 246° (corr.), sol. dans l'eau, CH^4O , et l'éther acétique, peu sol. dans l'acétone, C^6H^6 et $CHCl^3$, insol. dans l'éther.

L'anhydride de la valine inactive, $C^{10}H^{18}O^3N^2$, obtenue par fusion de la valine racémique crist. dans l'alcool en aig. f. à 303° (corr.).

P. CARRÉ.

Leucylleucines isomères et leurs anhydrides; E. FISCHER et A. H. KÆLKER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 354, p. 39-54; 5.1907). — Les auteurs ont dédoublé la leucine racémique en leurs composants actifs par l'intermédiaire de leurs dérivés formylés; ces derniers ont été transformés en acides bromo-isocaproïques actifs par l'action de $Br + NO$; par condensation de ces deux séries de composés il a été obtenu 4 dipeptides, qui se rangent en deux paires d'antipodes optiques, dont la combinaison donne les racémiques correspondants :

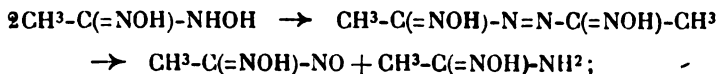
- | | | | |
|--|-----|--|-----|
| 1. <i>d</i> -Leucyl- <i>l</i> -leucine | } A | 3. <i>d</i> -Leucyl- <i>d</i> leucine | } B |
| 2. <i>l</i> -Leucyl- <i>d</i> -leucine | | 4. <i>l</i> -Leucyl- <i>l</i> -leucine | |

A constitue la leucylleucine inactive antérieurement décrite. — La *l*- α -bromo-isocaproylleucine, $C^{12}H^{22}O^3NBr$, crist. dans l'eau en tables f. à 128° (corr.), sol. dans l'alcool et l'éther; α_D^{20} en sol. dans l'éther acét. = -34.97 ; α_D^{20} en sol. dans la soude $n/2$ = -52.4 , -53.22 . — La *d*-leucyl-*l*-leucine, $C^{12}H^{24}O^3N^2$, crist. dans l'alcool en aig. f. à 285° (corr.) avec déc.; α_D^{20} en sol. dans HCl = -67.97 ; anhydride, $C^{12}H^{22}O^3N^2$, f. à $287-289^\circ$ (corr.). — La *d*- α -bromo-isocaproyl-*d*-leucine, donne α_D^{20} = $+34.7$ dans l'éther acétique, et $+52.46$ dans la soude $n/2$. La *l*-leucyl-*d*-leucine donne α_D^{20} = $+68.95$ dans HCl norm. — La *l*- α -bromo-isocaproyl-*d*-leucine, crist. dans l'eau en petits crist. octaèdr.; α_D^{20} = -15.82 dans l'éther acétique. La *d*-leucyl-*d*-leucine donne α_D^{20} = $+13.16$ en solution dans la soude N; anhydride, α_D^{20} = $+48.67$ à $+46.02$. — L' α -bromo-isocaproylleucine inactive B est plus soluble dans l'éther que son isomère A; elle crist. en prismes f. à $115-116^\circ$ (corr.), sol. dans l'alcool, l'acétone et l'éther acét.; l'isomère A fond environ 70° plus bas. La leucylleucine inactive B crist. dans l'alcool en lamelles microscop. f. à $267-268^\circ$, en se transformant partiellement en anhydride; elle est plus sol. dans l'eau que son isomère A; le chlorhydrate et le nitrate cristallisent en petits prismes; le sel de Cu est cristallin. — La réaction de l'acide α -bromo-isocaproïque sur la *l*-leucine fournit un mélange de *d*- α -bromo-isocaproyl-*l*-leucine et de *l*- α -bromo-isocaproyl-*l*-leucine. Les auteurs étudient aussi la

marche de l'hydrolyse de la *d*-leucyl-*l*-leucine par HCl à 10 0/0 ; on en trouvera la courbe dans le mémoire original. P. CARRÉ.

Sur les dérivés azoïques et nitrosés de la série grasse ;
H. WIELAND (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 353, p. 65-105 ; 3.1907). — Les acides *azauréliques*, qui se forment par réduction des acides nitroliques, peuvent être regardés comme des dérivés azoïques, $\text{HON}:\text{C}(\text{R})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{R}):\text{NOH}$ (I), ou comme des nitrosohydrazones, $\text{ON}-\text{C}(\text{R})=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{R})=\text{N}.\text{OH}$ (II). Les propriétés de l'acide éthyl-*azaurélique* étudié par l'auteur conduisent à adopter de préférence la formule hydrazonique. L'acide éthyl-*azaurélique*, en effet, est stable en présence des alcalis et s'altère rapidement en présence des acides ; par ébullition avec l'eau, il se décompose quantitativement en N^2O et *leucazone*, $\text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O}-\text{N} \\ \text{N}-\text{NH} \end{smallmatrix} \text{C}-\text{CH}_3$; réactions qui s'accordent mieux avec la formule II.

L'*acétoxy-amidoxime*, décomposée par les alcalis dilués, fournit de l'*acide éthylnitrosolique* et de l'*acétamidoxime*,



l'acide éthylnitrosolique ne peut être isolé ; il est transformé par HCl en chlorure de l'acide acéthydroxamique, $\text{CH}_3.\text{CCl}(\text{:NOH})$ et N^2O . Avec les alcalis concentrés et chauds, l'*acétoxy-amidoxime* fournit l'oxime de l'aldéhyde acétique, l'acide acéthydroxamique et de l'azote ; avec les alcalis concentrés et froids, on obtient de l'ac. éthyl-*azaurélique*, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NO})=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{:NOH})-\text{CH}_3$. L'acide éthylnitrosolique forme avec l'*acétoxy-amidoxime* un *dérivé azoxyque*, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{:NOH}).\text{N}^2\text{O}.\text{C}(\text{:NOH})-\text{CH}_3$, qui ne peut être isolé, et qui, en solution neutre ou très faiblement alcaline, se décompose en azote et acide acéthydroxamique ; en solution alcaline diluée, il se décompose en oxime acétique et nitroso-*acétoxy-amidoxime*, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{:NOH})-\text{N}(\text{NO})(\text{OH})$; en sol. alcal. conc., il est isomérisé en acide éthyl-*oxy-azaurélique* $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NO})=\text{N}-\text{N}(\text{OH})-\text{C}(\text{=NOH})-\text{CH}_3$, qui est décomposé par l'eau bouillante en N^2O et *oxy-leucazone*, $\text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O}-\text{N} \\ \text{N}-\text{N}-\text{OH} \end{smallmatrix} \text{C}-\text{CH}_3$. La réaction de l'hydroxylamine sur l'acide nitrosolique a fourni de l'azote et de l'acide acéthydroxamique.

L'*acide éthyl-azaurélique* crist. dans CH_4O en aig. rouge orangé, f. à 142° ; il est décomposé par les acides minéraux en azote, acide acét., N^2H^4 , NH_3 et NH_2OH . — L'acide *dibenzoyl-éthyl-azaurélique*

$\text{CH}^3 \cdot \text{C}(\text{NO})=\text{N}-\text{N}(\text{CO}-\text{C}^6\text{H}^5)-\text{C}(=\text{N}.\text{OCOC}^6\text{H}^5)-\text{CH}^3$ crist. dans l'ac. acét. en aig. orangées f. à 210° (décomp.). — Le *chlorhydrate de l'acétoxy-amidoxime*, $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2\text{N}^2.\text{HCl}$, préparé par l'action de l'hydroxylamine sur le chlorure de l'acide acéthydroxamique, crist. dans l'alcool, f. à 156° (décomp.); avec l'acétate de cuivre, il donne un précipité, $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2\text{N}^2\text{Cu} + 2\text{H}^2\text{O}$; la base libre est peu stable.

L'*acide éthylnitrosolique*, obtenu par réduction de l'acide éthyl-nitrolique ou par la décomposition de l'acétoxy-amidoxime au moyen de la lessive de soude à 15 0/0 (à 30°), donne avec NO^3Ag un ppté brun $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2\text{N}^2\text{Ag}$, décomp. à 120° ; le *sel de potassium*, $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2\text{N}^2\text{K}$, détone à 207° . Il est décomposé par la soude à 25 0/0 en acide acéthydroxamique, et en oxime acétique; cette dernière n'a pu être nettement caractérisée. — L'*acide éthyl-oxo-azaurorique* obtenu par l'action de la soude à 40 0/0 sur l'acétoxy-amidoxime, à basse température, crist. dans un mélange d'alcool méthylique et d'eau en aig. jaune clair, décomp. à $106-108^\circ$; par réduction au moyen de l'amalgame de sodium, il fournit l'*acide éthylazaurorique*. L'*acide dibenzoyloxy-azaurorique*, $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^5\text{N}^4$, crist. dans l'alcool en aig. jaune d'or f. à 157° (décomp.). L'*oxyleucazone* crist. dans l'alcool, f. à 150° , en se décomp. faiblement; sa réduction n'a pas permis d'affirmer la formation de la leucazone correspondante. — Le *sel de Na de la nitroso-acétoxy-amidoxime*, $\text{CH}^3-\text{C}(=\text{NONa})-\text{N}(\text{OH})-\text{NO}$, dont la formation a été signalée plus haut, s'obtient aussi, quand on fait réagir l'acétoxy-amidoxime sur l'acide éthylnitrosolique en liqueur alcaline; ou encore NO^2Na sur le chlorhydrate d'acétoxy-amidoxime en présence d'acétate de Na.

P. CARRÉ.

Contribution à l'étude des diazo-oximes; H. W. BRESLER, W. H. FRIEDMANN et J. MAI (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 353, p. 228-241; 4.1907). — Les diazoïques réagissent en liqueur alcaline sur les oximes pour donner les *diazo-oximes*. Ces composés résultent de la condensation de 2 mol. d'oxime avec 1 mol. de diazoïque. Les recherches des auteurs conduisent à donner à ces composés la formule suivante (pour la diazo-oxime obtenue avec acétoxime + diazobenzène) : $(\text{CH}^3)^2 = \text{C} = \text{N}-\text{O}-\text{N}-\text{C}^6\text{H}^5$
 $(\text{CH}^3)^2 = \text{C} = \text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{N}}}$. Les diazo-oximes ne se forment pas avec les isodiazoïques.

La *diazo-oxime* $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{N}^4\text{O}^2$ (acétoxime + p-diazotoluène) se décompose par la chaleur en N, N^2O , p-toluidine, acétone, acétoxime et p.-diazotoluène-imide; la réduction par l'amalgame de

Na fournit de la p.-toluidine, de l'isopropylamine et de l'hydroxylamine; la décomposition par les acides minéraux donne de l'acétone, de l'acétoxime et la p.-diazotoluène-imide. Les diazo-oximes sont acides; leurs sels d'Am pptent les sels métalliques.

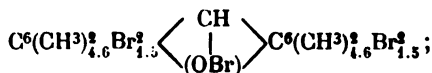
P. CARRÉ.

De l'action du chlore et du brome sur les phénols; produits de substitution, pseudochlorures et pseudobromures; FRIES et KANN (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 353, p. 335-356; 5.1907). — *Sur le pseudobromure et l'o.-méthylènequinone de l'alcool o.-oxymésitylique*. — Les auteurs, pensant que la transformation connue des o. et p.-oxypseudobromures en dérivés cétoniques se fait par l'intermédiaire de méthylènequinones, ont cherché à préparer quelques méthylènequinones. La transformation des dérivés ortho étant moins rapide que celle des dérivés para, ils ont pensé que l'obtention de ces composés serait plus facile avec la série ortho. Ils ont obtenu la dibromo-o.-xylométhylènequinone, mais n'ont pu isoler la xyl-o.-méthylènequinone. Ils ont en outre étudié l'action de NO^2H sur l'alcool o.-oxymésitylique $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)_{1.5}(\text{OH})_4(\text{CH}^2\text{OH})_3$, qui leur a donné un nitroxylénol $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)_{1.5}(\text{OH})_4(\text{NO}^2)_3$ et non le quintrol attendu $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)_{1.5}(\text{:O})_4(\text{NO}^2)(\text{CH}^2\text{OH})_3$.

Le *pseudobromure du dibromo-2.6-oxy-4-mésitylène-1.3.5* $\text{C}^6(\text{CH}^3)_{1.5}(\text{CH}^2\text{Br})_3\text{Br}_{1.6}(\text{OH})_4$, préparé en faisant réagir 6 p. de brome sur une solution bouillante de 1 p. d'alcool o.-oxymésitylique dans 5 p. CHCl_3 , crist. dans un mél. de C^6H_6 et d'éther de pétrole en aig. f. à 149-150°, sol. dans CH_4O et l'acétone, moins sol. dans CHCl_3 , l'ac. acét.; *dérivé acétylé* $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{Br}^3\text{O}$, crist. dans CH_4O , f. à 130°. Par ébull. de sa sol. acétonique avec H^2O , il fournit l'*alc. dibromo-2.6-o-oxymésitylique* $\text{C}^6(\text{CH}^3)_{1.5}(\text{CH}^2\text{OH})_3\text{Br}_{1.6}(\text{OH})_4$, crist. dans C^6H_6 en aig. f. à 146°, sol. dans les solvants usuels; *éther méthylique* $\text{C}^8\text{H}^7\text{Br}^2\text{O}(\text{CH}^2\text{OCH}^3)$, crist. dans CH_4O en aig. f. à 66°; *dérivé acétylé* $\text{C}^8\text{H}^7\text{Br}^2\text{O}(\text{CH}^2\text{O.COCH}^3)$, crist. dans C^6H_6 , f. à 98-99°; *dérivé diacétylé* $\text{C}^8\text{H}^6\text{Br}^2\text{O}(\text{COCH}^3)(\text{CH}^2.\text{OCOCH}^3)$, crist. dans l'éther de pétrole en prismes f. à 99-100°. La réduction du pseudobromure par $\text{Zn} + \text{HCl}$ fournit du *dibromo-2.6-mésitol* $\text{C}^6(\text{CH}^3)_{1.3.5}\text{Br}_{1.6}(\text{OH})_4$, crist. dans C^6H_6 en aig. f. à 157° (*dérivé acétylé*, f. à 103°), et du *tétrabromo-o.-dioxydimésityle* $\text{C}^6(\text{CH}^3)_{1.5}\text{Br}_{2.6}(\text{OH})_4\text{CH}^2\text{CH}^2\text{C}^6(\text{CH}^3)_{1.5}\text{Br}_{2.6}(\text{OH})_4$, crist. dans l'ac. acét. en gros crist. f. à 261-262°, sol. dans l'alcool, C^6H_6 et CHCl_3 ; *dérivé diacétylé* $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Br}^4\text{O}^4$, crist. dans C^6H_6 , f. à 245°. — La sol. du pseudobromure dans un mél. de C^6H_6 et d'éther, agitée avec une sol. d'acétate de Na à 10 0/0, fournit la *dibromo-*

2.6-xylo-1.5-méthylène-3-quinone-4 $C^6(CH^3)_{1.5}Br_{2.6}(=O)_4(=CH^3)_3$, crist. dans C^6H^6 en prismes jaune soufre f. à 168° , peu sol. dans CH^4O , presque insol. dans l'ac. acét. et la ligroïne; elle n'est pas altérée par les alcalis, ni par l'ac. acét. bouillant; réduite par $Zn + HCl$, elle fournit le tétrabromo-o.-dioxymésityle.

Le *pseudochlorure d'o.-oxymésityle* $C^6H^2(CH^3)_{1.5}(CH^2Cl)_3(OH)_4$ (éthérification de l'alcool o.-oxymésitylique par HCl), crist. dans l'éther de pétrole en aig. f. à 58° , sol. dans les solvants usuels; par ébullition avec l'acétone aqueuse, il régénère l'alcool; sa solution éthérée agitée avec la soude à 10 0/0, fournit un *polymère de la xylo-o.-méthylènequinone* $[C^6H^2(CH^3)_{1.5}(O)_4(=CH^2)_3]$, crist. dans un mélange de C^6H^6 et de ligroïne en aig. f. à $198-199^\circ$, peu sol. dans l'alcool et l'ac. acét. Par ébullition de l'alcool o.-oxymésitylique avec la soude à 3 0/0 on obtient un *dixylénolméthane* $C^6H^2(CH^3)_{1.5}(OH)_4-CH_2-C^6H^2(CH^3)_{1.5}(OH)_4$, crist. dans C^6H^6 en aig. f. à 146° , assez sol. dans l'ac. acét. et $CHCl^3$; *dérivé diacétylé*, f. à $86-87^\circ$; ce dixylénolméthane se forme aussi par condensation du m.-xylénol asym. avec CH^3O ; traité par Br , il fournit un *hexabromure* crist. dans $CHCl^3$ en aig. rouge bleuâtre, f. à 190° , qui est probablement un dérivé de la xanthone



et du *bromure de dibromo-o.-oxymésityle* (f. à 150°).

L'action de NO^2Na sur une solution acétique d'alcool o.-oxymésitylique fournit du *nitro-3-xylénol 1.4.5*, $C^6H^2(CH^3)_{1.5}(OH)_4(NO^2)_3$, volatil avec la vapeur d'eau, f. à 78° , et un *alcool nitroxylénique* $C^9H^{11}NO^4$, non volatil avec la vapeur d'eau, crist. dans CH^4O ou C^6H^6 en aig. f. à 97° ; *dérivé diacétylé*, f. à 74° . — Dans les mêmes conditions, l'alcool dibromo-o.-oxymésitylique fournit le *dibromonitroxylénol* $C^6(CH^3)_{1.5}Br_{2.6}(OH)_4(NO^2)_3$, crist. dans l'alcool en aig. jaunes f. à 158° ; *dérivé acétylé*, f. à 90° .

P. CARRÉ.

Sur l'o.-pseudobromure et l'o.-méthylènequinone de l'alcool o.-oxy-isodurylique; E. ZINCKE et G. HORST (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 353, p. 357-379; 5.1907). — L'alcool o.-oxy-isodurylique a été transformé en un pseudobromure et en un pseudobromure bromé, qui permettent d'obtenir les o.-méthylènequinones correspondantes. Les o.-méthylènequinones, contrairement aux p.-méthylènequinones, ne donnent pas de réactions d'addition;

aussi, est-il difficile d'admettre leur formation intermédiaire dans les transformations des *o*-oxypseudobromures en composés cétoniques.

L'alcool *o*-oxy-isodurylique $C^6H(CH^3)_{1,2,5}(OH)_4(CH^2OH)_3$, obtenu par Manasse dans la condensation du pseudocuménol et de CH^2O , en présence de $Ca(OH)^2$, crist. dans C^6H^6 en aig. f. à 91-92°; *dérivé diacétylé*, f. à 50°, 5-51°, 5. Par ébull. avec NaOH à 5 0/0, il fournit l'*o*-dipseudocuménolméthane

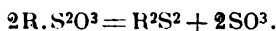


crist. dans C^6H^6 en aig. f. à 171-172°, sol. dans l'éther et l'acétone, peu sol. dans l'alcool et l'ac. acét.; on l'obtient aussi par condensation du pseudocuménol avec CH^2O ; *dérivé diacétylé*, $C^{12}H^{18}O^4$, crist. dans l'alcool en lamelles f. à 130-131°. — Le pseudobromure d'*o*-oxy-isoduryle $C^6H(CH^3)_{1,2,5}(CH^2Br)_3(OH)_4$ (éthérification de l'alcool par HBr), crist. dans C^6H^6 en aig. blanches f. à 107-107°, 5, sol. dans l'éther et l'ac. acét.; *dérivé acétylé* $C^{12}H^{15}BrO^2$, f. à 127-128°; par ébullition avec l'eau il fournit l'*o*-pseudocuménolméthane, avec séparation de CH^2O . Le pseudochlorure d'*o*-oxy-isoduryle $C^{10}H^{13}ClO$, crist. en aig. f. à 99-100°; *dérivé acétylé*, f. à 116-117°. Par ébullition avec CH^4O , le pseudobromure fournit l'éther méthylique de l'alcool *o*-oxy-isodurylique $C^9H^{11}O(CH^2OCH^3)$, crist. dans CH^4O en aig. f. à 44-45°, *dérivé acétylé*, liq.; l'éther acétique $C^9H^{11}O(CH^2.OC^2H^3O)$ crist. dans l'ac. acét. ou C^6H^6 en aig. f. à 57-58°. La solution étherée du pseudobromure agitée avec la soude à 3 0/0 fournit l'*o*-isodurylène-quinone $C^6H(CH^3)_{1,2,5}(=CH^2)_3(O)_4$, crist. dans CH^4O en prismes monocliniques jaunes, f. à 128-129°, sol. dans l'éther et C^6H^6 , peu sol. dans l'alcool; il se forme en même temps un polymère $(C^{10}H^{12}O)^3$, beaucoup moins sol. dans CH^4O , crist. dans C^6H^6 en tables rhomb. f. à 173-174°, sol. dans $CHCl^3$ et l'acétone.

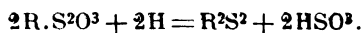
Le pseudobromure de bromo-6-*o*-oxy-isoduryle $C^{10}H^{12}Br^2O$ (Br + solution d'alcool *o*-oxy-isodurylique dans ac. acét. + HBr), crist. dans C^6H^6 en aig. blanches f. à 111-112°, sol. dans l'alcool, l'éther, l'acétone et $CHCl^3$; *dérivé acétylé* $C^{12}H^{14}Br^2O^2$, f. à 135-136°. L'éther acétique de l'alcool bromo-6-*o*-acétoxy-isodurylique $C^6(CH^3)_{1,2,5}Br_6(OC^2H^3O)_4(CH^2OC^2H^3O)_3$, crist. dans C^6H^6 en aig. f. à 88-88°, 5; l'éther acétique de l'alcool bromo-6-*o*-oxy-isodurylique, $C^{12}H^{15}BrO^3$, crist. dans C^6H^6 en tables rhombiques f. à 91-92°; l'éther méthylique... $C^9H^{10}BrO(CH^2OCH^3)$ crist. dans C^6H^6 en aig. blanches f. à 94-94°, 5; *dérivé acétylé* $C^{13}H^{17}BrO^3$, f. à 63-64°. La solution étherée du pseudobromure, agitée avec la

soude à 2,5 3 0/0, fournit la *bromo-6-o.-isodurylène-quinone* $C^6(CH^3)_{1,2,5}Br_6(:CH^3)_3(:O)_4$, crist. dans C^6H^6 en crist. rhomboédriques jaunes f. à 155° , sol. dans $CHCl_3$, peu sol. dans l'éther et l'alcool; il se forme en même temps un *polymère* $(C^{10}H^{11}BrO)^3$, beaucoup moins sol. dans C^6H^6 , crist. dans un mélange de ligroïne et de C^6H^6 en aig. jaunâtres f. à $255-257^\circ$; exposée au soleil en solution étherée, l'*isodurylènequinone* se transforme en un composé f. à $142-142,5$, qui est probablement un *dimère*. Par ébull. de la sol. du pseudobromure dans l'acétone aq., il se forme de l'*alc. bromo-6-o.-oxy-isodurylique* $C^6(CH^3)_{1,2,5}Br_6(OH)_4(CH_2OH)_3$, crist. dans C^6H^6 en aig. f. à $128-129^\circ$, et un *produit de condensation* avec l'acétone, $C^6(CH^3)_{1,2,5}Br_6 \begin{matrix} CH^3-CH^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O-C(OH)-CH^3 \end{matrix}$, insol. dans les alcalis, crist. dans l'alcool en prismes ou en rhomboèdres f. à $81-82^\circ$, sol. dans l'éther, l'ac. acét. et C^6H^6 , peu sol. dans l'alcool; *dérivé acétylé*, $C^{14}H^{19}BrO^3$, f. à $86-87^\circ$. P. CARRÉ.

La préparation électrolytique des bisulfures (1^{re} partie).
Bisulfure dibenzylque et bisulfure diéthylique; T. S. PRICE
et D. F. TWISS (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 2021-2031; 12.1907). —
 L'électrolyse des hyposulfites alcooliques (voir *Proc.*, 1906, t. 22, p. 260) employés pour préparer les bisulfures était d'abord exécutée dans un becher-glas, sans aucun diaphragme entre l'anode et la cathode et on admettait que la formation des bisulfures était due à la décomposition d'anions déchargés, suivant l'équation :



De nouvelles expériences, effectuées avec des cellules divisées, ont prouvé que la formation des bisulfures était due à la réduction de l'anion hyposulfite alcoylé à la cathode et suivant l'équation :



Le meilleur rendement en bisulfure s'obtient en employant une densité de courant faible et une solution concentrée; l'addition de carbonate ou de bicarbonate de sodium à l'électrolyte est aussi avantageuse

Dans les premières expériences, on a employé des hyposulfites alcooliques purs; mais on obtient aussi de bons résultats en électrolysant un mélange obtenu en chauffant ensemble de l'hyposulfite de sodium et le composé halogéné organique en solution hydro-alcoolique; on fait usage alors de cellules divisées.

Les résultats obtenus ont été discutés au point de vue de la constitution de l'hyposulfite de sodium que Gutmann traduit par la formule $\text{S}_2\text{O}_3(\text{ONa})_2$ (*D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 1728 et 3276; 1906, t. 39, p. 509; 1907, t. 40, p. 3614. — *Bulletin* (3), t. 34, p. 1085; t. 36, p. 709, 1034) au lieu de la formule acceptée jusqu'ici : $\text{SO}_3(\text{ONa})(\text{SNa})$. La première formule ne répond pas aux expériences et les résultats de Gutmann cadrent au contraire avec la seconde.

Les auteurs ont préparé par leur procédé le bisulfure dibenzyl-ique $(\text{C}^6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}_2$ fondant à 71° et le bisulfure diéthyl-ique $(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ distillant au-dessus de 152° .

A. HÉBERT.

Sur les éthers et les amides de l'acide phénylsuccinique ; R. ANSCHÜTZ (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 354, p. 117-122; 6.1907). — L'auteur étudie l'influence du groupement C^6H_5 sur l'acidité de chacun des carboxyles de l'acide succinique. La constitution des mono-éthers de l'acide phénylsuccinique peut se déterminer d'après la condens. de leurs chlorures avec C^6H_6 en présence de Al^3Cl_6 ; l'éther β conduit au désylacétate $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CO}^2\text{R})\text{-CO-C}^6\text{H}_5$, tandis que l'éther α conduit à un α -phényl- β -benzoylpropionate ou phénylphénacylacétate $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CO-C}^6\text{H}_5)\text{-CO}^2\text{R}$. La constitution de l'éther β résulte aussi de son obtention au moyen de l'acide β -phényl- β -cyanopropionique. La demi-saponification des diéthers fournit les éthers α ; une demi-éthérification fournit environ 75 0/0 d'éther β et de 25 0/0 d'éther α . L'action de l'ammoniaque et des amines sur l'anhydride fournit les amides β , c'est-à-dire correspondant au carboxyle dont l'acidité est la plus faible.

TRANSFORMATION DE L'ACIDE PHÉNYLCYANOPROPIONIQUE ET DE SON ÉTHER MÉTHYLIQUE EN α -AMIDE ET EN ÉTHER β -MÉTHYLIQUE DE L'ACIDE PHÉNYLSUCCINIQUE ; P. WALTER (t. 354, p. 123-126; 6.1907). — L'amide α de l'acide phénylsuccinique $\text{NH}^2\text{CO-CH}(\text{C}^6\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{CO}^2\text{H}$ (saponification du nitrile phénylcyanopropionique), crist. dans H^2O en une poudre microscopique f. à $158\text{-}159^\circ$, dist. à $215\text{-}218^\circ$ sous 10 mm., peu sol. dans C^6H_6 et CHCl_3 , sol. dans l'alcool; le sel d'Ag constitue un ppté blanc. — Le phénylcyanopropionate de méthyle (benzylidènemalonate d'éthyle + KC_y , 7 heures à 50°), crist. dans CH_4O en prismes f. 55° , dist. à $155\text{-}159^\circ$ sous 10 mm. L'amide α du phénylsuccinate β -méthyl-ique, $\text{NH}^2\text{CO-CH}(\text{C}^6\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-CO}^2\text{CH}_3$, crist. dans H^2O et f. à 145° ; le phénylsuccinate β -monométhyl-ique f. à 92° .

SUR LA FORMATION DES ÉTHERS MÉTHYLIQUES DE L'ACIDE PHÉNYLSUCCINIQUE ET LEURS CHLORURES ; C. HAHN et P. WALTER (t. 354, p. 126-132 ; 6.1907). — Ces dérivés ont été préparés à partir de l'acide phénylacétique ; celui-ci est transformé en *phénylbromacétate d'éthyle* (dist. à 150-152° sous 13 mm.), lequel, condensé avec l'éther malonique sodé, donne le *phényléthanetricarbonate d'éthyle* (f. à 45°) ; l'acide phényléthanetricarbonique chauffé à 180°, fournit l'acide phénylsuccinique (f. à 167°). Le *phénylsuccinate diméthylque*, $C^{12}H^{14}O^4$, f. à 57-58° et dist. à 160-162° sous 12 mm. L'*anhydride phénylsuccinique* f. à 53-54° et dist. à 191-192° sous 12 mm. Le *chlorure de phénylsuccinyle*, $C^{10}H^8O^2Cl^2$, dist. à 150-151° sous 12 mm. — Le *phénylsuccinate α -méthylque*, $CO^2CH^3-CH(C^6H^5)-CH^2-CO^2H$ (1/2 saponification du diéther), crist. dans H^2O ou dans l'éther de pétrole en aig. f. à 102-103° ; le *phénylsuccinate β -méthylque*, $CO^2H-CH(C^6H^5)-CH^2-CO^2CH^3$, qui se forme à côté du précédent par éthérification ménagée de l'acide, et qui en est séparé par cristallisation fract. des anilides ou des toluidides, f. à 92° ; les chlorures de ces éthers acides n'ont pu être obtenus à l'état de pureté.

SUR LES AMIDES, ANILIDES, P.-TOLUIDIDES ET PIPÉRIDIDES ISOMÈRES DE L'ACIDE PHÉNYLSUCCINIQUE ; C. HAHN et P. WALTER (t. 354, p. 132-146 ; 6.1907). — L'*amide β de l'acide phénylsuccinique* crist. dans H^2O et f. à 144-145° ; *sel d'Ag* insol. L'*amide β du phénylsuccinate α -méthylque* $NH^2-CO-CH^2-CH(C^6H^5)-CO^2CH^3$, crist. dans CH^4O , f. à 119° ; le mélange de ces deux éthers-amides peut être scindé par crist. fract. dans l'éther, dans lequel l'isomère f. à 145° est moins soluble que l'isomère f. à 119°. — L'*anilide β de l'acide phénylsuccinique* $C^6H^5-NH-CO-CH^2-CH(C^6H^5)-CO^2H$, que Hann et Lapworth (*Bull.* (3), t. 34, p. 470 ; 1905) regardaient comme l'anilide α , crist. dans CH^4O et f. à 169-170° ; *éther α méthylque* $C^6H^5-NH-CO-CH^2-CH(C^6H^5)-CO^2CH^3$, crist. dans l'éther en aig. blanches f. à 149°. L'*anilide α de l'acide phénylsuccinique*, $C^6H^5-NH-CO-CH(C^6H^5)-CH^2-CO^2H$, f. à 175° ; *éther méthylque*, crist. dans CH^4O , f. à 96°. L'*anile phénylsuccinique* a été préparé en chauffant l'une des deux anilides précédentes avec le chlorure d'acétyle ; f. à 138°. La *dianilide phénylsuccinique* f. à 222° ; peu sol. dans l'alcool et $CHCl^3$, insol. dans l'éther et C^6H^6 . La *p.-toluidide β de l'acide phénylsuccinique*, $C^{17}H^{17}NO^2$, f. à 168-169° ; *éther α méthylque*, f. à 118°. La *p.-toluidide α de l'acide phénylsuccinique*, f. à 175° ; *éther β méthylque*, f. à 118°. plus sol. dans l'éther que son isomère. Le *p.-tolile phénylsuccini-*

nique, f. à 139°. — La pipéridide β de l'acide phénylsuccinique, $C^8H^{10}N-CO-CH^2-CH(C^6H^5)-CO^2H$, crist. dans l'alcool en aig. blanches f. à 95°; éther α méthylique, f. à 109°. La pipéridide α de l'acide phénylsuccinique, f. à 165°; éther β méthylique, f. à 97°, plus soluble que son isomère dans l'éther et dans l'alcool.

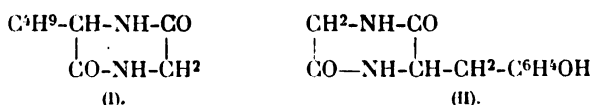
SYNTHÈSES DES ACIDES DÉSYLACÉTIQUE ET PHÉNYLPHÉNACYLACÉTIQUE ;
P. WALTER (t. 354, p. 146-151 ; 6. 1907). — Le chlorure α du phénylsuccinate β -monométhylque réagit sur le benzène en présence de Al^3Cl^6 pour donner le *désylacétate de méthyle*, ou β -phényl- β -benzoylpropionate de méthyle, crist. dans CH^4O et f. à 49°. Le chlorure β du phénylsuccinate α -monométhylque fournit le *phénylphénacylacétate de méthyle* ou α -phényl- β -benzoylpropionate de méthyle, crist. dans CH^4O et f. à 104°. P. CARRÉ.

Dérivés de la phénylalanine ; E. FISCHER et P. BLANK (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 354, p. 1-11 ; 5. 1907). — La β -phényl- α -bromopropionylglycine $C^6H^5-CH^2-CHBr-CO-NH-CH^2-CO^2H$, obtenue par l'action du glyocolle sur le chlorure de l'acide phénylbromopropionique, crist. dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole en prismes f. à 149° (corr.), sol. dans 20 p. d'eau chaude, dans l'alcool et l'acétone ; elle est transformée par l'ammoniaque en *phénylalanylglycine inactive* $C^6H^5-CH^2-CH(NH^2)-CO-NH-CH^2CO^2H$, crist. dans H^2O en tables incol., peu sol. dans les solvants usuels ; son sel de *Cu* forme des cristaux bleu clair ; avec NH^3 alc., on obtient la *cinnamoylglycine* $C^6H^5-CH=CH-CO-NH-CH^2-CO^2H$, crist. dans l'eau en aig. f. à 197° (corr.). L'anhydride du phényl-
 $C^6H^5-CH^2-CH-CO-NH,$
alanylglycide, $NH-CO-CH^2$ (solution de phénylalanyl-

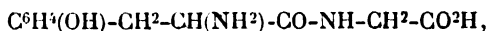
glycine dans l'alcool absolu + HCl), se ramollit à 270° et fond à 280° (corr.), en se décomp. part. — La β -phényl- α -bromopropionylalanine, $C^6H^5-CH^2-CHBr-CO-NH-CH(CH^3)-CO^2H$ (alanine racém. + $C^6H^5-CH^2-CHBr-COCl$), crist. dans l'éther acét. en prismes qui brunissent à 180° et f. à 193° (corr.) avec déc., sol. dans l'alcool et l'acétone, peu sol. dans C^6H^6 ; la subst. obtenue est peut-être un mélange de 2 isomères. Avec NH^3 à 23 0/0, à 36°, elle fournit la *phénylalanylalanine* $C^6H^5-CH^2-CH(NH^2)-CO-NH-CH(CH^3)-CO^2H$, crist. dans H^2O en aig. microsc. qui se ramoll. à 230° et f. à 241° (corr.) avec déc. — La condensation de la leucine avec le chlorure de phénylbromopropionyle fournit 2 β -phényl- α -bromopropionyl-leucines isomères $C^6H^5-CH^2-CHBr-CO-NH-CH(C^4H^9)-CO^2H$, qui peuvent être séparées au moyen de C^6H^6 ; l'isomère B, sol. dans

C^6H^6 , crist. en aig. microscopiques qui se ramollissent à 138° et f. à 148° (corr.) ; l'isomère A, insol. dans C^6H^6 , crist. dans le toluène en lamelles qui se ramollissent à 155° et f. à $166^\circ,5$ (corr.). Elles sont transformées par l'ammoniaque en *phényl-alanylleucines* A, f. à $224^\circ,5$ (corr.) après s'être ramollie à 210° , et B f. à 192° (corr.) après s'être ramollie à 186° . P. CARRÉ.

Dédoublément des dicétopipérazines et des dipeptides de la tyrosine ; E. FISCHER et W. SCHRAUTH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 354, p. 21-38 ; 5.1907). — Le dédoublément de l'anhydride de la leucylglycine racém. (I),



fournit de la leucylglycine, $C^6H^9-CH(NH^2)-CO-NH-CH^2-CO^2H$ et de la glycylleucine dans la proportion de 2 : 1 ; cette dernière forme avec SO^4Cu une combinaison, $C^9H^{16}O^3N^2 \cdot SO^4Cu + 11/2H^2O$. — Le dédoublément de l'anhydride de la leucylalanine, qui est vraisemblablement constitué par un mélange de deux stéréo-isomères, fournit de la leucylalanine et de l'alanylleucine dont la phénylurée, $C^{16}H^{22}N^3O^4$, f. à $185-189^\circ$. — Les anhydrides de la leucine et de la valine sont très résistants aux alcalis. — L'anhydride de la glycyl-l-tyrosine (II), s'obtient par l'action de NH^3 en solut. alcool. sur l'éther éthylique de la chloracétyl-l-tyrosine, à 0° ; il crist. dans H^2O en aig. f. vers 295° (décomp.), sol. dans l'ac. acét., peu sol. dans l'alcool, insol. dans l'éther, $\alpha_D^{20} = +125^\circ,4$. Il est dédoublé par les alcalis avec formation d'un dipeptide que les auteurs croient être la *l-tyrosylglycine*,



et qui a été transformé en éther éthylique dont le chlorhydrate, $C^{13}H^{18}O^4N^2 \cdot HCl$, crist. dans l'alcool en lamelles f. à $230-235^\circ$ (corr.) avec déc. ; $\alpha_D^{20} = +14^\circ,1$; chloroplatinate, $C^{20}H^{30}O^8N^4PtCl^6$, crist. microscop. f. à $224-227^\circ$ (corr.) avec déc. ; il se forme en même temps un isomère, qui est vraisemblablement la glycyl-l-tyrosine ; le chlorhydrate de son éther éthylique, plus sol. dans l'alcool que son isomère, f. vers 245° ; $\alpha_D^{20} = +15^\circ,1$; chloroplatinate, crist. microscop. plus sol. dans l'eau que son isomère. — L'éther méthylique de la tyrosine, $C^{10}H^{13}O^3N$, crist. dans l'éther acétique en prismes f. à $135-136^\circ$ (corr.) sol. dans les alcools méthyl. et éthyl.,

peu sol. dans l'éther et C^6H^6 ; $\alpha_D^{20} = +25^{\circ},75$; chauffé avec une solution alcoolique de NH^3 à 100° , il fournit, plus facilement que l'éther éthylique, l'anhydride de la l-tyrosine, $C^{15}H^{18}N^2O^4$, f. à $277-280^{\circ}$ (corr.) avec déc., sol. dans l'ammoniaque, l'ac. acét., peu sol. dans l'eau, l'alcool et l'éther; $\alpha_D^{20} = -223^{\circ},8$; il se forme en même temps un peu d'anhydride inactif, décomp. vers 300° . Le dédoublement de l'anhydride de la tyrosine par les alcalis fournit une subst. amorphe sol. dans l'eau, vraisemblablement constituée par la tyrosyltyrosine.

P. CARRÉ.

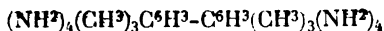
Sur le phénylbiuret et les réactions du biuret; H. SCHIFF (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 352, p. 73-87; 1.1907). — Le phénylbiuret sym. $C^6H^5.N:(CONH^2)^2$ (10 gr. de phénylurée + 10 gr. PCl^3) crist. dans l'eau en prismes f. à 192° ; avec KOH et une trace de SO^4Cu , il donne une coloration d'un rouge violet; par ébullition de sa solution aqueuse avec l'aniline, il est transformé en diphénylurée, sans doute par suite de la décomposition du diphénylbiuret asym., très instable, qui devrait se former. — Le diphénylbiuret sym. $NH:(CONHC^6H^5)^2$ (phénylurée et $COCl^2$) crist. dans l'alcool en aig. f. à 210° . — Le chlorure de thionyle réagit sur la phénylurée pour donner deux composés f. à $185-189^{\circ}$ et à 270° ; ces deux substances, dont la nature n'a pas été déterminée, renferment S. — Le phénylbiuret asym. $NH:(CONH^2)(CONH-C^6H^5)$ (acétylphénylhydroxy-oxamide + ammoniaque) crist. dans l'alcool aqueux, f. à 167° ; il ne donne aucune réaction du biuret; chauffé avec l'aniline, il fournit le diphénylbiuret sym. Lors de la préparation du phénylbiuret asym., il se forme aussi de la phénylurée (f. 145°), de l'oxanilide (f. 244°), du diphénylbiuret sym. et de l'oxanilate d'ammonium, $C^6H^5-NH-CO-CO^2NH^4$, f. à 227° .

La diphénylurée (5 p.), chauffée 8 heures à $160-170^{\circ}$ avec l'urée (4 p.) fournit de l'acide cyanurique, très peu de biuret et de la monophénylurée.

Un grand nombre de composés organiques donnent avec les sels du cuivre ou de nickel des colorations semblables à celle que donne le biuret. L'auteur admet seulement comme réaction du biuret, la réaction que donnent les amides pouvant se ramener à trois types fondamentaux ou à leurs produits de substitution, le biuret, l'oxamide et l'amide malonique.

P. CARRÉ.

Sur la constitution de l'o.-tolidine; G. SCHULTZ, G. ROHDE et F. VICARI (*Lieb. Ann. chem.*, t. 352, p. 111-131; 1.1907). — La position 3 des deux groupements CH^3 de l'o.-tolidine



résulte de ce qu'on obtient le même ditolyle à partir de l'*o*-tolidine et du *m*-iodotoluène. La position 4 des groupements NH_2 est démontrée par ce fait que l'acide dichlorodiphényle-dicarbonique obtenu à partir de l'*o*-tolidine est identique à celui que l'on obtient à partir de l'acide *o*-nitrobenzoïque, ainsi qu'il est dit plus loin.

Le *m*-ditolyle (*m*-iodotoluène + Na) est une huile jaunâtre dist. à 287-288° sous 716 mm. — La transformation de l'*o*-tolidine en ditolyle se fait, avec un très mauvais rendement, par l'action de l'acide azoteux sur la solution alcoolique d'*o*-tolidine et par réduction du dicrésol ou du dichloroditolyle correspondants; la réduction du diazoïque par SnO en liqueur alcaline fournit une substance rouge insoluble renfermant Sn.

Les meilleurs résultats ont été obtenus par transformation de l'*o*-tolidine en tolidinedihydrazine et distillation de celle-ci avec l'acétate de cuivre. La *tolidinedihydrazine* est un précipité jaunâtre qui, avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ et l'acétone, forme des hydrazones très peu solubles; son *chlorhydrate* crist. en lamelles blanches. Par distillation avec l'acétate de cuivre, elle fournit un ditolyle identique au précédent (dist. à 286-287° sous 713 mm., f. à 5-7°). Chacun de ces ditolyles fournit par nitration le même *dinitroditolyle*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$, crist. dans l'alcool en aig. f. à 218°; et une autre substance crist. constituée vraisemblablement par un dérivé nitré isomère; une réduction partielle (par Na^2S) le transforme en *nitraminoditolyle* $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3$, crist. dans l'alcool en aig. jaunes f. à 142-143°; réduit par un excès de SnCl_2 , il régénère l'*o*-tolidine, caractérisée par son dérivé diacétylé.

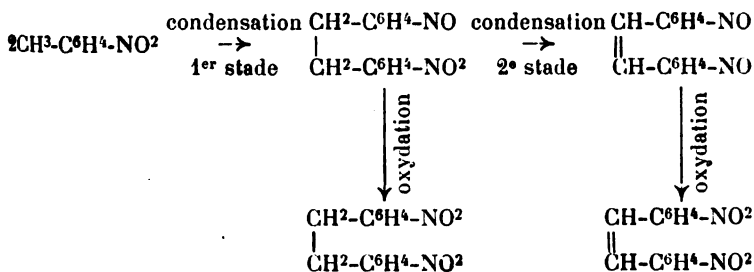
L'*o*-tolidine fournit, par décomposition de son diazoïque, en présence du chlorure de cuivre, le *dichloroditolyle*, lamelles blanches f. à 52-53°, dist. vers 315°. Ce dernier traité par PCl_5 à 195° (2 heures) donne le *chlorure de dichlorotolylène*, crist. dans l'acétone en aig. blanches f. à 137°. Ce chlorure, par une ébullition de 40 h. avec NO^3H ($D = 1,15$), est transformé en *acide dichlorodiphényle-dicarbonique*, crist. dans l'acide acétique en aig. blanches f. à 323-324°; *ether méthylique* f. à 134°. — L'acide *o*-nitrobenzoïque est réduit à l'état d'acide *o*-hydrazobenzoïque et celui-ci transposé dans l'acide *benzidinedicarbonique*, aig. f. vers 300°. Ce dernier est transformé en *acide dichlorodiphényle-dicarbonique* identique au précédent, qui, décomposé par la chaleur, fournit le *dichloro-4.4-diphényle* (f. à 147-148°).

P. CARRÉ.

Les matières colorantes du groupe du stilbène (4^e partie). — L'action des alcalis caustiques sur le paranitrotoluène et ses

dérivés; A. G. GREEN, A. H. DAVIES et R. S. HORSFALL (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 2076-2083; 12.1907). — Les auteurs ont constaté que le produit d'oxydation des paranitrotoluènes substitués, sous l'influence des alcalis caustiques, dépend dans une grande proportion de l'activité du composé particulier employé, celle-ci étant déterminée par la nature du groupe ortho-substituant. Ainsi, tandis que le dérivé cyané (semblable au dérivé chloré et au benzène-sulfonate déjà étudiés) donne seulement un dérivé du stilbène, on obtient des composés du dibenzyle avec les dérivés méthylé, méthoxylé et carboxylé, et à la fois des dérivés du stilbène et du dibenzyle avec le paranitrotoluène lui-même. Les corps qui réagissent le moins facilement avec production de composés de condensation rouges, donnent de préférence des dérivés du dibenzyle, tandis que ceux qui réagissent plus rapidement et forment des produits de condensation bleus ou violets, fournissent surtout des composés du stilbène.

Les résultats obtenus amènent à la conclusion que la condensation en question a lieu en deux stades qui peuvent être plus ou moins prédominants suivant le degré d'activité de la substance. Le produit du 1^{er} stade donne par oxydation le dinitrodibenzyle; celui du 2^e stade donne un dinitrostilbène.



Les substituants qui augmentent l'activité de la substance favorisent la formation de composés du stilbène.

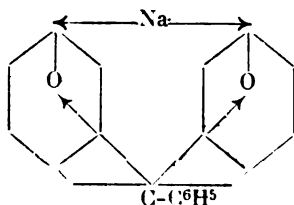
Une comparaison de l'activité relative d'un certain nombre de composés dans des conditions semblables a montré que, tandis que les groupes méthyle, méthoxy-, amino- et carboxy- ont peu d'influence sur l'activité, les groupes le plus fortement électro-négatifs, tels que les groupes benzène-sulfo-, cyano- et nitro-, exercent un effet puissant sur celle-ci, le groupe nitré étant le plus actif.

Au cours de leurs recherches, les auteurs ont isolé notamment les corps suivants : *Dinitro-4.4'-diméthyl-2.2'-dibenzyle* (*dini-*

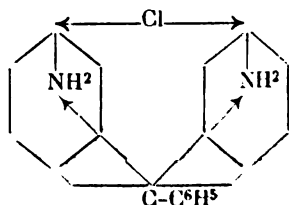
tro-4.4'-di-o-tolyléthane $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NO}_2$, aiguilles jaune-citron, f. à $222-224^\circ$. — *Dinitro-4.4'-diméthoxy-2.2'-dibenzyle* (*dinitro-4.4'-diméthoxy-2.2'-s-diphényléthane*), feuillets jaune citron f. à $178-180^\circ$. — *Acide dinitro-4.4'-dibenzyl-dicarbonique-2.2'* (*acide dinitro-4.4'-s-diphényléthane-dicarbonique-2.2'*) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})\text{NO}_2$, tables incolores f. à $290-300^\circ$ en se décomposant. — *Dinitro-4.4'-dicyano-2.2'-stilbène* $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CN}) \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CN}) \cdot \text{NO}_2$, cristaux jaunes f. à 258° .

A. HÉBERT.

Recherches sur les dérivés du triphénylcarbinol; A. v. BAEYER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 354, p. 152-166; 6.1907). — Les carbinols, généralement incolores, ne deviennent colorés que s'il peut se produire une élimination d'eau dans leur molécule; cette élimination d'eau ne peut avoir lieu qu'avec les dérivés dont un noyau benzénique est substitué en para. Le *p*-oxytriphénylcarbinol, incolore, se transforme en diphénylquinoneméthane, ou *fuchsone* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{C}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$, orangée; le chlorhydrate du *p*-aminotriphénylcarbinol se transforme en *chlorure de fuchsone-ammonium* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{C}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}_2\text{Cl}$, coloré. Les carbinols disubstitués, ne peuvent donner des matières colorantes que s'ils renferment en para un groupement capable de donner lieu à l'élimination d'eau; dans le cas des dérivés *o.p*-diaminés, les propriétés tinctoriales sont affaiblies. Lorsqu'il se trouve en para deux OH ou deux NH_2 , on peut se demander quel est celui qui participe à l'élimination de l'eau; l'auteur admet qu'il y a oscillation, et représente ces composés par des schémas tels que les suivants :



Sel de Na de la benzaurine.



Violet Dœbner.

Les spectres des matières colorantes d'un même groupe sont en général très voisins, et peuvent contribuer à l'établissement des constitutions de ces substances. Au cours de ces recherches il a été préparé les dérivés suivants :

MONOXY- ET MONO-AMINOTRIPHÉNYLCARBINOLS; DHIEL (t. 154, p. 167-177; 5.1907). — *L'o.-oxytriphénylcarbinol* $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (salicylate

de $\text{CH}^3 + 4\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$) crist. dans un mélange d'éther et de ligroïne en prismes f. à $140^\circ,5$, sol. dans l'alcool, $\text{C}^6\text{H}^6, \text{CHCl}^3$; solution alcaline incolore; chauffé, il perd H^2O et donne le phényl-9-xanthène. L'*o*.-anisyl-diphénylcarbinol, $\text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{O}^2$, crist. dans l'alcool en tables rhombiques f. à $128-129^\circ$; le chlorure $\text{C}^{20}\text{H}^{17}\text{OCl}$ f. à 126° (déc.); il réagit sur l'aniline pour donner une anilide f. à 151° . L'*o*.-oxytriphénylméthane $\text{C}^{19}\text{H}^{16}\text{O}$ (réduction du carbinol par $\text{Zn} + \text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$) ppté de sa solution benzénique par la ligroïne, f. à 124° et crist. dans l'alcool en aig. retenant du solv. et f. à 76° . L'*o*.-anisyl-diphénylméthane, $\text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{O}$, crist. dans C^6H^6 en rhomboèdres f. à 114° . — Le *m*.-oxytriphénylcarbinol f. à $147-148^\circ$; le *m*.-anisyl-diphénylcarbinol, f. à 88° ; le *m*.-oxytriphénylméthane, f. à 106° .

Le *p*-oxydiphénylphtalide $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}^3$, de Pechmann (*Bull.* (3) t. 36, p. 86; 1881, était mélangé de phénolphtaléine; ce composé s'obtient à l'état de pureté par la condensation de l'acide *o*.-benzoylbenzoïque et du phénol en présence de SO^4H^2 , ajouté goutte à goutte à basse temp.; crist. dans l'alcool ou l'ac. acét., il f. à 167° ; sa solution alcaline diluée est jaune. L'*o*.-oxyphényl-*p*-tolylphtalide, $\text{C}^{21}\text{H}^{16}\text{O}^3$, crist. dans l'ac. acét. dilué en prismes f. à 226° ; sa solution alcaline est incolore. — Le *m*.-diméthylaminotriphénylcarbinol, $\text{C}^{21}\text{H}^{21}\text{NO}$ (*m*.-diméthylaminobenzoate de $\text{CH}^3 + 1,5$ mol. $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$), crist. dans l'éther ou l'ac. acét. en tables quadratiques, f. à 110° ; chlorhydrate $\text{C}^{21}\text{H}^{21}\text{NO} \cdot \text{HCl}$, f. à 181° ; le chlorhydrate du chlorure $\text{C}^{21}\text{H}^{20}\text{NCl} \cdot \text{HCl}$, f. à 154° et régénère le carbinol à l'air humide, mais ne forme pas de chlorure de fuchsone-ammonium. L'éther méthylique du *m*-diméthylaminotriphénylcarbinol, $\text{C}^{22}\text{H}^{23}\text{ON}$, crist. dans la ligroïne en prismes f. à 81° .

DIOXY- ET DIAMINO-TRIPHÉNYLCARBINOLS; DIEHL et BENTHEIM (t. 354, p. 177-200; 6.1907). — Le *p*.-*o*'-dioxyltriphénylcarbinol $\text{C}^{19}\text{H}^{16}\text{O}^2$ ($\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr} + \text{p}.-*o*'-dioxylbenzophénone, f. à $150-151^\circ$), crist. dans un mélange d'éther et CHCl^3 en prismes f. à 143° ; solution alcaline rouge bleu; chauffé à 150° , il perd H^2O et donne l'*o*.-oxyfuchsone $\text{C}^{19}\text{H}^{14}\text{O}^2$, prismes f. à $204-205^\circ$. Le *p*.-*m*'-dioxyltriphénylcarbinol ($\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr} + \text{p}.-*m*'-dioxylbenzophénone, f. à $205-206^\circ$, préparée avec la *p*.-*m*'-diaminobenzophénone, t. à $131-132^\circ$), crist. dans un mélange d'éther et de CHCl^3 ; f. à $155-160^\circ$; solut. alcaline incolore; vers 150° , il perd H^2O pour donner la *m*-oxyfuchsone, crist. dans l'acétone et f. à 183° , crist. avec CHCl^3 et f. à $105-110^\circ$; solution alcaline bleu rougeâtre. L'*o*.-*o*'-dianisylphénylcarbinol, $\text{C}^{21}\text{H}^{20}\text{O}^2$, crist. dans la ligroïne en tables rhom-$$

biques, f. à 115°; par réduction, il fournit l'*o*.-*o'*-*dianisylphénylméthane* $C^{21}H^{20}O^3$, crist. dans l'alcool en prismes f. à 106°. — Le *m*.-*m'*-*dioxytriphénylcarbinol* $C^{19}H^{16}O^3$ ($C^6H^5MgBr + m$.-*m'*-*dioxybenzophénone*, f. à 170°), crist. avec 1 mol. C^2H^6O , retient aussi $CHCl^3$ et $C^2H^4O^2$; il ne donne pas de fuchsone. Le *m*.-*m'*-*dianisylphénylcarbinol*, $C^{20}H^{21}O^3$, crist. dans CH^4O et f. à 82-83°.

Le *m*.-*m'*-*dioxyditolylphthalide* $C^{22}H^{18}O^4$, de Limpricht (*Bull.* (3), t. 22, p. 288; 1899), crist. dans l'acide acétique aqueux en prismes incolores, f. à 206°; solution alcaline incolore; on le prépare au moyen du ditolylphthalide qui est successivement transformé en *dérivés dinitré* (f. à 157-158°), *diaminé* (f. à 197°), *sulfate du diazoïque*, poudre crist. blanche qui détone par la chaleur, et *dioxyditolylphthalide*.

La *diméthyl-m*.-*aminobenzophénone* $C^{15}H^{15}NO$ (*m*.-*aminobenzophénone* + $SO^4(CH^3)^2$) crist. dans l'alcool en tables 1. à 47° après purification par l'intermédiaire de son *iodométhylate*, $C^{16}H^{18}ONI$, décomp. à 205°; réduite par $HgNa$, elle fournit le *diméthyl-m*.-*aminobenzhydrol* $C^{15}H^{17}NO$, crist. dans l'alcool en aig. f. à 102°. La *tétraméthyl-m*.-*p*.-*diaminobenzophénone*, $C^{17}H^{20}N^2O$ (*di*.-*m*.-*p*.-*aminobenzophénone* + $CH^3OH + HBr$, 6 h. à 140-150°, puis 5 heures à 180° avec ammoniacque concentrée), crist. dans l'éther ou l'alcool et f. à 77-78°5; *chlorhydrate*, f. à 278-280° avec déc.; *chloroplatinate* $C^{17}H^{20}N^2O.2HCl.PtCl^4 + H^2O$, brunit à 100° et se décomp. vers 200°; le *tétraméthyl-m*.-*p*.-*diaminobenzhydrol*, $C^{17}H^{22}N^2O$, f. à 100-101°. La *tétraméthyl-o*.-*o'*-*diaminobenzophénone* f. à 122°. Le *m*.-*m'*-*dinitrodiphénylméthane* (400 gr. alcool nitrobenzylique + 300 gr. $C^6H^5NO^2 + 2$ kgr. SO^4H^2 , 2 heures à 130-140°) crist. dans l'ac. acét. en lamelles f. à 180°; oxydé par CrO^3 , il fournit la *m*.-*m'*-*dinitrobenzophénone*, f. à 160°, laquelle réduite par $SnCl^2$ est transformée en *m*.-*m'*-*dinitrobenzophénone*, crist. dans l'alcool en aig. jaune clair f. à 173°; celle-ci traitée par $SO^4(CH^3)^2$ fournit la *tétraméthyl-m*.-*m'*-*diaminobenzophénone*, $C^{17}H^{20}N^2O$, crist. dans l'alcool dilué en prismes jaunes f. à 59-60°; le *tétraméthyl-m*.-*m'*-*diaminobenzhydrol*, $C^{17}H^{22}N^2O$, crist. dans l'éther en prismes f. à 72-73°.

Le *tétraméthyl-di*.-*p*.-*o'*-*aminotriphénylcarbinol*, $C^{23}H^{26}N^2O$ (*diméthyl-p*.-*aminobenzophénone* + iodure d'*o*.-*diméthylaminophénylmagnésium*), crist. dans l'alcool et f. à 169,5-170°; le *chlorhydrate du chlorure*, $C^{23}H^{27}N^2Cl^3$, brunit à 140° et se décomp. à 227°. Le *tétraméthyl-p*.-*m'*-*diaminotriphénylcarbinol*, $C^{23}H^{26}N^2O$, crist. dans un mél. de C^6H^6 et d'alcool en prismes, f. à 140°. Le *tétraméthyl-p*.-*m'*-*diaminotriphénylméthane*, $C^{23}H^{26}N^2$, f. à 83-84°.

Le *tétraméthyl-o.-o'.-diaminotriphénylcarbinol*, $C^{23}H^{26}N^2O$ ($C^6H^5MgBr + o.-o'.-tétraméthyldiaminobenzophénone$, ou éther benzoïque + $o.-iodure$ de diméthylaniline-magnésium), crist. dans la ligroïne en prismes f. à 105° . Le *tétraméthyl-o.-m'.-diaminotriphénylcarbinol* crist. dans C^6H^6 en tables f. à $183-185^\circ$. Le *tétraméthyl-m.-m'.-diaminotriphénylcarbinol* f. à $128-129^\circ$.

TRIAMINOTRIPHÉNYLCARBINOLS; BENTHEIM (t. 354, p. 200-204; 6.1907). — L'*hexaméthyl-p.-p'.-m".-triaminotriphénylcarbinol* (triphénylméthane correspondant + PbO^2) n'a pas été obtenu à l'état de pureté. L'*hexaméthyl-p.-p'.-m".-triaminotriphénylméthane* $C^{23}H^{31}N^3$ (tétraméthyl-di-m.-p.-aminobenzhydrol + 2 diméthylaniline + $0,5 ZnCl^2$ au B.-M.), crist. dans un mél. de C^6H^6 et d'alcool en prismes f. à $153-154^\circ$, et devient vert au contact de l'air. L'*hexaméthyl-p.-o'.-o'.-triaminotriphénylcarbinol*, $C^{23}H^{31}N^3O$ (diméthyl-p.-aminobenzoate de $CH^3 + 3$ mol. $o.-iodure$ de diméthylaniline-magnésium), crist. dans l'alcool en crist. rhombiques f. à $172-173^\circ$. L'*hexaméthyl-p.-o'.-m".-triaminotriphénylcarbinol* (tétraméthyl-di.-m.-m.-aminobenzophénone + $C^6H^5N(CH^3)_2.MgI_2$), crist. dans l'alcool en tables rhombiques f. à $148-150^\circ$. L'*hexaméthyl-o.-o'.-o'.-triaminotriphénylcarbinol* crist. dans la ligroïne en tables f. à $107-108^\circ$. L'*hexaméthyl-o.-o'.-m".-triaminotriphénylcarbinol* crist. dans l'alcool en tables f. à $151-152^\circ$. L'*hexaméthyl-o.-m'.-m".-triaminotriphénylcarbinol* crist. dans un mélange de C^6H^6 et d'alcool en prismes f. à $207-208^\circ$. P. CARRÉ.

Azo-imides aromatiques (3^e partie). Les naphtylazo-imides et leurs dérivés nitrés; M. O. FORSTER et H. E. FIERZ (*Chem. Soc.*, t. 94, p. 1942-1954; 12.1907). — Pour rechercher comment se comportait le groupe triazo et les conditions dans lesquelles ses propriétés étaient influencées par d'autres groupements, les auteurs ont préparé et étudié les azo-imides de la série naphthalénique, parmi lesquelles il convient de mentionner les composés suivants :

α -*Naphtylazo-imide* $C^{10}H^7N^3(\alpha)$ (voir Fischer, *Annalen*, 1877, t. 190, p. 96; Noelting et Michel, *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 86; *Bulletin* (3), t. 10, p. 554), prismes durs, brillants, f. à 12° , donnant la *nitro-2* et la *nitro-4-naphtylazo-imide-1*, grandes aiguilles brillantes fondant respectivement à $103-104^\circ$ et à 99° , et que l'hydrolyse transforme en nitronaphtols correspondants et acide azot-hydrique.

Les composés correspondants nitrés dans le noyau non azoté, la

nitro-5 et la *nitro-8-naphtylazo-imide-1*, sont en aiguilles jaunes f. à 121° et en prismes durs incolores f. à $130-131^{\circ}$, et leur hydrolyse ne fournit pas d'acide azothydrique.

β -*Naphtylazo-imide* $C^{10}H^7N^3(\beta)$, aiguilles brillantes f. à 83° , donnant la *nitro-1-naphtylazo-imide-2*, aiguilles jaune pâle f. à $116-117^{\circ}$ en se décomposant, et les composés nitrés dans le noyau non azoté, la *nitro-5* et la *nitro-8-naphtylazo-imide*, aig. jaune brun f. à $133^{\circ}5$ ou prismes brillants, jaunes, f. à 108° , dont l'hydrolyse ne donne pas d'acide azothydrique. Le dérivé nitré-1 est caractéristique par la rapidité avec laquelle il perd de l'azote quand on le chauffe, en passant à l'état de peroxyde de la β -naphtoquinone-dioxime, obtenue également, mais moins rapidement avec la *nitro-2-naphtylazo-imide-1*. La *nitro-1-naphtylazo-imide-2* donne de l'acide azothydrique quand elle est hydrolysée avec la potasse alcoolique.

A. HÉBERT.

Ethers méthyliques de quelques oxy-anthraquinones ;
A. G. PERKIN (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 2066-2076; 12 1907). — L'auteur a examiné de nouveau le principal dérivé non tinctorial de l'antraquinone existant dans les racines de l'*Oldenlandia umbellata* (voir Perkin et Hummel, *Chem. Soc.*, 1893, t. 64, p. 1160; 1895, t. 68, p. 817; *Bulletin* (3), t. 12, p. 1054) et a trouvé, contrairement aux assertions de Böck (*Monatsh.*, 1902, t. 23, p. 1008), que ces composés possèdent la constitution qu'il leur avait assignée et ne contiennent pas de noyau anthraquinonique réduit.

L'éther diméthylque de l'antragallol (A) fondant à 209° , traité par l'acétate de potassium alcoolique, donne le sel $C^{16}H^{11}O^3K$ en feuillets violets; par méthylation, il fournit l'éther triméthylque de l'antragallol qui cristallise en aiguilles jaune pâle f. à 168° . L'éther diméthylque de l'antragallol (B), par méthylation, donne le même éther triméthylé, mais les points de fusion de cet éther diméthylque et de son dérivé acétylé, précédemment fixés à $225-227^{\circ}$ et à 175° , sont respectivement de $230-232^{\circ}$ et de $176-178^{\circ}$. L'expérience indique que, tandis que dans le composé A, les groupes méthoxylés sont en position 1:3, dans B, ils occupent les positions 1:2.

L'éther α -méthylé de l'alizarine f. à $178-179^{\circ}$; par méthylation, il fournit l'éther diméthylé f. à $210-211^{\circ}$, et son dérivé acétylé f. à 212° contient seulement un groupe acétyle. Avec l'acétate de potassium, il donne un sel de potassium en aiguilles prismatiques rouge grenat.

L'éther monométhylrique de l'hystazarine se transforme par méthylation en éther diméthylrique de l'hystazarine, en aiguilles jaunes f. à 235-236°, identique au composé préparé avec l'hystazarine elle-même. Finalement la *m*-oxy-anthraquinone naturelle donne l'éther méthylrique f. à 192-193°. Le soi-disant éther diméthylrique de l'antragallol (C) précédemment décrit comme existant dans la même plante, a été isolé en très petite quantité ; comme la description de l'éther diméthylrique de Böck (*loc. cit.*) ne concorde pas avec les propriétés de ce composé, il ne doit pas constituer une substance distincte et doit être formé d'un mélange.

Une nouvelle étude de l'éther monométhylrique de l'émodine (Perkin et Hummel, *Chem. Soc.*, 1894, t. 66, p. 923) a confirmé les propriétés antérieurement assignées à ce corps, et a montré que l'assertion d'Oesterle (*Arch. Pharm.*, 1907, t. 245, p. 287) affirmant qu'il était identique avec son éther monométhylrique de la trioxyméthylantraquinone, est inexacte. A. HÉBERT.

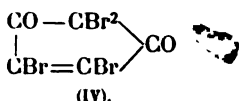
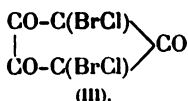
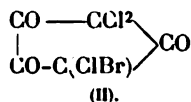
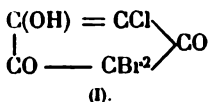
L'action du pentachlorure de phosphore sur l'éther oxytriméthylsuccinique. Acide diméthyl-1 : 2-cyclopropanedicarbonique-1 : 2 (acide diméthyl-1 : 2-triméthylènedicarbonique-1. 2); H. HENSTOCK et B. E. WOOLLEY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1954-1959; 12.1907). — Les auteurs ont examiné les principales propriétés physiques et chimiques de l'acide diméthyl-1.2-cyclopropanedicarbonique-1.2, dont l'éther diéthylique a été étudié au point de vue des propriétés optiques par W. Perkin (*Chem. Soc.*, 1903, t. 83, p. 1889). Le but de leur travail a été de déterminer si la constitution qui était assignée à l'acide par Paolini (*Gazz. chim. ital.*, 1900 (2), t. 30, p. 497) était correcte. Si le caractère cyclique saturé de ce corps était confirmé, une différence importante existerait dans les propriétés de deux substances voisines, comme l'anhydride bromotriméthylsuccinique (qui donne l'acide méthylènediméthylsuccinique) et l'éther chlorotriméthylsuccinique quand l'hydracide est enlevé de la molécule. Le travail des auteurs confirme celui de Paolini.

Par élimination de l'hydracide de l'éther chlorotriméthylsuccinique, il se forme de l'acide diméthyl-1.2-cyclopropanedicarbonique-1.2. A. HÉBERT.

Sur les dérivés halogénés du tricétocyclopentane; F. HENLE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 352, p. 45-53; 1.1907). — L'halogénéation directe du tricétocyclopentane ne permet pas de dépasser le dérivé trihalogéné. Le pentabromure de phosphore réagit sur le tribromo-

trécyclopentane pour remplacer l'OH de la forme énolique par Br, tandis que le pentachlorure de phosphore remplace le dernier hydrogène de la forme cétonique. Le pentachlorure de phosphore réagit en tube scellé sur les dérivés bromés pour remplacer le Br par le Cl.

Le *chlorodibromotricétocyclopentane* (I) crist. dans le toluène ; il f. vers 167°.



Le *trichlorobromotricétocyclopentane* (II) crist. dans la ligroïne en lamelles f. à 85°.

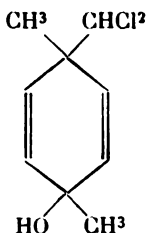
Le *dichlorodibromotricétocyclopentane* (III) crist. dans la ligroïne en prismes jaunes f. à 102°. Le *tétrabromoditricétocyclopentène* (IV) crist. dans la ligroïne en prismes f. à 142° ; il ne fixe pas de brome, mais décolore immédiatement MnO^4K . — Le dichloro-dibromotricétocyclopentane, chauffé 7 heures à 280-300° avec 4 fois son poids de PCl^5 , fournit l'*octochloro-cyclopentène*, C^5Cl^8 , f. à 41° de Zincke.

P. CARRÉ.

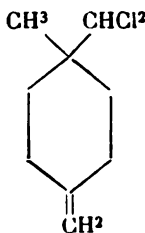
Sur les dérivés des alcoylidène-dihydrobenzènes ; K. AUWERS (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 352, p. 219-220 ; 3.1907). — L'auteur a déjà montré (*Bull.*, t. 32, p. 68 ; t. 36, p. 485 ; 1904) que l'action du réactif de Grignard sur les cétones dihydro-aromatiques telles que (I) fournit des alcools du type (II), qui perdent facilement une molécule d'eau, pour donner des dérivés benzéniques, par l'intermédiaire de dérivés peu stables.



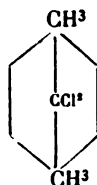
(I).



(II).



(III).



(IV).

La constitution de I résulte de ce que son oxydation manga-

nique fournit de l'acide β -chlorométhylacrylique qui provient lui-même de la décomposition de l'acide méthyl-dichlorométhylmalonique. Les réactions des homologues de I sont analogues.

Les produits intermédiaires qui se forment lors de la transformation de II en dérivé benzénique, sont de la forme III ou IV. On doit adopter III pour les raisons suivantes : Le dérivé III (ou IV), traité par SO^4H^2 concentré fournit l'aldéhyde m-xylylique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CHO})_1(\text{CH}^3)_{3,4}$; cette réaction est analogue à la transformation de (I) en aldéhyde o.-chloro-p.-toluïque, $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CHO})_1(\text{CH}^3)_2\text{Cl}_4$, par l'action de PCl^5 , et s'interprète plus facilement avec III qu'avec IV. Des transformations analogues ont été observées sur les homologues de III. La mesure de la réfraction moléculaire de ces composés confirme également la formule III. — La transformation de II en dérivé benzénique se fait en quelques heures, ou en 2 à 3 jours au plus; elle est parfois accompagnée d'une polymérisation bimoléculaire. Les produits alcoylidéniques intermédiaires sont incolores. La réfraction et la dispersion moléculaire, et les constantes diélectriques de ces composés ont été mesurées par W. A. Roth; les chaleurs de combustion par Langbein.

SUR LES ALCOYLIDÈNE-DIHYDROBENZÈNES DÉRIVÉS DU P.-CRÉSOL ;
H. HESSENLAND (t. 352, p. 220-287 ; 1.1907). — Lorsqu'on prépare le *méthyl-1-dichlorométhyl-1-céto-4-dihydrobenzène* (I), par l'action du chloroforme et de la soude sur le p.-crésol, il se forme en même temps l'*orthoformiate du p.-crésol*, crist. dans l'alcool en prismes incolores f. à 112° . — Le *diméthyl-1.4-dichlorométhyl-4-oxy-1-dihydrobenzène* (II), existe sous deux modifications; crist. dans l'éther de pétrole ordinaire il fond à 96° ; crist. dans l'éther de pétrole léger, il se dépose d'abord en crist. f. à 50° et les eaux-mères abandonnent des crist. f. à 65° , pt de f. probable de la 2^e variété. — Le *méthylène-1-méthyl-4-dichlorométhyl-4-dihydrobenzène* (III), s'obtient en chauffant le précédent à 45° (24 heures) dans une atmosphère d'hydrogène; c'est une huile jaunâtre qui se polymérise assez vite; $D_4^{20} = 1,175$; $n_D^{14,1} = 1,55844$; const. diélectr., $K = 5,85$; chal. de comb. mol., 1180,2 cal. A $70-80^\circ$ il se transforme rapidement en *méthyl-1-dichloréthyl-4-benzène*, dist. à $114-116^\circ$ sous 14 mm. $D_4^{20} = 1,167$; $n_D^{14} = 1,5394$; $K = 6,92$; chal. de comb. mol. = 1175,6 cal. Traité par KOH, il perd HCl et donne le *méthyl-1-chloréthényl-4-benzène*, $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)_1(\text{CH}=\text{CHCl})_4$, dist. à $99-102^\circ$ sous 14 mm. $D_4^{28,7} = 1,0565$; $n_D^{26,8} = 1,56635$. — Le dérivé méthylénique (IV),

fixe Cl pour donner un *trichlorure*, $C^6H^3Cl^3$, dist. à 135-142° sous 8-9 mm., probablement le *méthyl-1-trichloréthyl-4-benzène*, $C^6H^4(CH^3)_1(CH^2-CCl^3)_4$, car par ébullition avec KOH il conduit à l'acide *p.-tolylacétique* f. à 91-93°. L'action de SO^4H^2 (80 0/0) à 80-90° sur ce dérivé méthylénique, fournit l'ald. *m.-xylylique*, $C^6H^3(CHO)_1(CH^3)_3(CH^2)_4$, huile jaune clair, dont la *semicarbazone*, crist. dans l'ac. acét. en prismes f. à 225-227°; par oxydation elle fournit l'acide *diméthyl-1-3-benzoïque-4*, f. à 125-126°.

L'*éthényl-1-méthyl-4-dichlorométhyl-4-dihydrobenzène*, préparé d'une manière analogue, est une huile jaune; $D_4^{20} = 1,164$; $n_D^{15.3} = 1,56348$; $D = 7,04$; chal. de comb. mol., 1344 cal. Par transposition, il fournit le *méthyl-1-dichlorisopropyl-4-benzène*, $C^6H^4(CH^3)_1[CH(CH^3)(CHCl^2)]_4$, dist. à 123-125° sous 13 mm., $D_4^{20} = 1,150$; $n_D^{14.6} = 1,53732$; $K = 6,59$. Le *méthyl-1-chlorisopropényl-4-benzène* $C^6H^4(CH^3)_1C(CH^3)(=CHCl)_4$, dist. à 106-108° sous 15 mm., $D_4^{20} = 1,0533$; $n_D^{23} = 1,55494$.

II. — ALCOYLIDÈNE-DIHYDROBENZÈNES DÉRIVÉS DES O. ET M.-XYLÉNOLS AS. ET DU PSEUDOCUMÉNOL; A. KOCKRITZ (t. 352, p. 283-321; 1.1907). — Le *triméthyl-1.3.4-dichlorométhyl-1-oxy-4-dihydrobenzène*, $C^6H^3(CH^3)_{1,3,4}(CHCl^2)_4(OH)_1$, obtenu par l'action de CH^3MgI sur le diméthyl-1.3-chlorométhyl-1-céto-4-dihydrobenzène (préparé au moyen de $CHCl^3$, NaOH et du m-xylénol_{1.3.4}), crist. dans l'éther de pétrole en prismes monocliniques f. à 82-83°; chauffé à 45°, il fournit le *méthylène-4-diméthyl-1.3-dichlorométhyl-1-dihydrobenzène* $C^6H^3(CH^3)_{1,3}^2(CHCl^2)_4(:CH^2)_4$, huile rougeâtre, $D_4^{20} = 1,144$; $K = 5,85$; chal. de comb. mol. 1346,9 cal. Ce dernier se transforme à 80-90° en *diméthyl-1.3-dichloréthyl-4-benzène* $C^6H^3(CH^3)_{1,3}^2(CH^2-CHCl^2)_4$, huile incolore dist. à 124-126° sous 12 mm.; $D_4^{20} = 1,131$; $n_D^{14.1} = 1,54128$; $K = 6$; chal. de comb. mol., 1336,3 cal. Le *diméthyl-1.3-chloréthényl-4-benzène* est une huile incolore dist. à 117-120° sous 14 mm., $D_4^{20.9} = 1,0466$; $n_D^{20.9} = 1,56351$; par oxydation il fournit l'ald. m-xylylique. — L'*éthyl-1-diméthyl-2.4-dichlorométhyl-4-dihydrobenzène* crist. dans l'éther de pétrole en prismes monoclin. f. à 85-85°,5. Agité avec l'acide formique, il fournit l'*éthyl-1-diméthyl-2.4-dichlorométhyl-4-dihydrobenzène*, huile incolore, $D_4^{21} = 1,1393$; $n_D^{22.9} = 1,55917$; $K = 6,77$; chal. de comb. mol. 1497,1 cal.; celui-ci, chauffé à 120° se transforme en *diméthyl-1.3-dichlorisopropyl-4-benzène*, $C^6H^3(CH^3)_{1,3}^2[CH(CH^3)(CHCl^2)]_4$, huile incolore dist. à 135-137° sous 11 mm., $D_4^{21.4} = 1,1416$; $n_D^{22} = 1,5375$; $K = 6,2$; chal. de comb. mol., 1488,2 cal.

Le *diméthyl-1.3-chlorisopropényl-4-benzène* est une huile incolore, dist. à 112-114° sous 16 mm. — L'*éthyl-1-diméthyl-2.4-dichlorométhyl-4-oxy-1-dihydrobenzène*, abandonné pendant 4 mois à la température ordinaire, fournit un polymère de l'*éthényl-1-diméthyl-2.4-dichlorométhyl-4-dihydrobenzène*, $C^{22}H^{22}Cl^4$, crist. dans l'alcool en lamelles f. à 183-184°.

Le *triméthyl-1.3.4-dichlorométhyl-4-oxy-1-dihydrobenzène* crist. en prismes monoclin. f. à 79°5. La transformation en dérivé méthylénique par l'action de la chaleur ou de l'acide formique ne réussit pas; on obtient le *diméthyl-1.3-dichloréthyl-4-benzène*, huile incolore dist. à 126-128° sous 9 mm.; $D_4^{21} = 1,1428$; $n_D^{21} = 1,53789$. Le *diméthyl-1.3-chloréthényl-4-benzène* dist. à 126-128° sous 14 mm.; oxydé par MnO^+K , il fournit l'*ald. o-xylylique*, dont la *semicarbazone* f. à 227-228°; puis l'*acide diméthyl-1.3-benzoïque-4*, f. à 163-164°. Le polymère $C^{20}H^{24}Cl^4$ f. à 153-154°. — L'*éthyl-1-diméthyl-3.4-dichlorométhyl-4-oxy-1-dihydrobenzène* est huileux. L'*éthényl-1-diméthyl-2.4-dichlorométhyl-4-dihydrobenzène* n'a pu être obtenu pur, $D_4^{19} = 1,1761$; il se transforme à 85°, avec dégagement de chaleur, en *diméthyl-1.3-dichlorisopropyl-4-benzène*, huile claire dist. à 135-140° sous 14 mm., $d_4^{23.5} = 1,1352$, $n_D^{20.5} = 1,5386$. Le *diméthyl-1.3-chlorisopropényl-4-benzène* dist. à 128° sous 14 mm. et f. à 22°; $d_4^{22.8} = 1,049$; $n_D^{22.8} = 1,55745$; par oxydation, il fournit la *diméthyl-1.3-acétophénone-4*, dist. à 247°; *semicarbazone* f. à 233-234°.

Le *tétraméthyl-1.2.4.5-dichlorométhyl-4-oxy-1-dihydrobenzène* crist. en aig. f. à 76-78°. Chauffé à 45°, ou agité avec l'acide formique, il se transforme en *méthylène-1-triméthyl-2.4.5-dichlorométhyl-4-dihydrobenzène*, $D_4^{13} = 1,1446$; $n_D^{18.8} = 1,5592$. Le *triméthyl-1.2.5-dichloréthyl-4-benzène* $C^6H^3(CH^3)_{1.2.5}(CH^2-CHCl^2)_4$, est une huile incolore dist. à 134-136° sous 10 mm., f. à 22°; $D_4^{16} = 1,1344$; $n_D^{16} = 1,54252$. Le *triméthyl-1.2.5-chloréthényl-4-benzène* $C^{11}H^{13}Cl$ distille à 133-134° sous 15 mm.; $D_4^{21.8} = 1,0429$; $n_D^{21.8} = 1,5868$; par oxydation il fournit l'*aldéhyde triméthyl-1.2.5-benzoïque-4*, $C^6H^3(CH^3)_{1.2.5}(CHO)_4$, f. à 42°, 5-43°, 5 (*semicarbazone*, f. à 243-244°), puis l'*acide triméthyl-1.2.5-benzoïque-4*, f. à 149-150°. — Le *tétraméthyl-1.2.4.5-dichloréthyl-4-oxy-1-dihydrobenzène* et le dérivé éthylénique correspondant n'ont pu être obtenus à l'état de pureté; ils conduisent au *triméthyl-1.2.5-dichlorisopropyl-4-benzène* $C^8H^3(CH^3)_{1.2.5}[CH(CH^3)(CHCl^2)]_4$, crist. dans l'alcool méthyl. ou dans l'éther de pétrole; il f. à 43-44° et dist. à 135-137° sous 10 mm.; il est sol. dans les solv. organ. usuels; $D_4^{1.9} = 1,1263$; $n_D^{1.9} = 1,53812$. Le *triméthyl-1.2.5-chlorisopropé-*

nyl-4-benzène $C^6H^2(CH^3)_{1,2,5}[C(CH^3)(=CHCl)]_4$ est une huile incolore dist. à 126-127° sous 16 mm.; $D_4^{20} = 1,0341$; $n_D^{20} = 1,54182$; par oxydation, il fournit la *triméthyl-1.2.5-acétophénone-4* dont la *semicarbazone* f. à 204°. — Le *triméthyl-1.2.5-isopropyl-4-benzène*, obtenu par la réduction du dérivé dichloré précédent au moyen de Na et de l'alcool absolu, dist. à 221°, 5-223°, 5; $D_4^{21} = 0,8795$; $n_D^{21} = 1,50648$. — Le *méthylène-1-triméthyl-2.4.5-dichlorométhyl-4-dihydrobenzène* se polymérise facilement pour donner le composé $C^{23}H^{28}Cl^4$, crist. dans l'alcool en aig. f. à 132-138°; il paraît dissocié par ébullition avec l'alcool; oxydé par MnO^+K , il reste en majeure partie inaltérée, mais il fond alors à 151-157°; par réduction au moyen du Na et de l'alcool absolu, il fournit le *durène*, f. à 79-80°. Le *méthylène-1-triméthyl-2.4.5-dichlorométhyl-4-dihydrobenzène* et son dimère, traités par SO^4H^2 concentré fournissent l'*aldéhyde tétraméthyl-2.3.4.5-benzoïque-1*, $C^6H(CH^3)_{1,2,3,4,5}(CHO)_1$, f. à 39°; *semicarbazone*, f. à 229-230°; par nitration, cette aldéhyde dégage CO^2 et donne du *dinitroprehnitène* $C^{10}H^{12}O^+N^2$, f. à 176°.

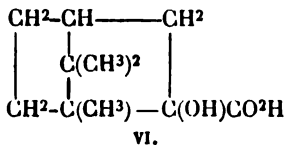
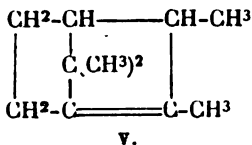
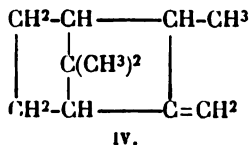
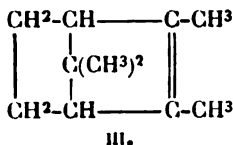
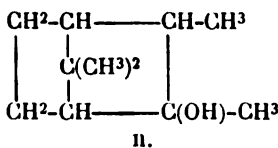
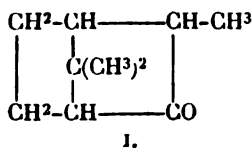
P. CARRÉ.

Contribution à l'étude des terpènes et des huiles essentielles; O. WALLACH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 353, p. 209-219; 4.1907). — *Recherches dans la série de la fenchone*. — La fenchone rencontrée dans l'essence de thuya est accompagnée du *l-bornéol* et de ses éthers. La *d-fenchone* pure du commerce renferme toujours un peu de camphre et ne peut être purifiée que par l'intermédiaire de sa *semicarbazone*. *Semicarbazone de la d-fenchone*, $\alpha_D = +47,04$; *semicarbazone de la l-fenchone*, $\alpha_D = 46,88$; la *semicarbazone racémique* f. à 172-173°. L'auteur fait remarquer que les contradictions rencontrées dans la détermination de la formule de la fenchone proviennent sans doute des recherches faites avec de la fenchone impure.

SUR L'HOMOFENCHÈNE; H. WIENHAUS (t. 353, p. 219-227; 4.1907) — Afin d'apporter une nouvelle preuve de la constitution (I) attribuée par Wallach à la fenchone, les auteurs ont préparé l' α -méthylfenchol (II) (par $CH^3MgI +$ fenchone) et étudié le carbure obtenu par déshydratation de ce dernier. On peut prévoir la formation de plusieurs homofenchènes (III, IV ou V) qui, à l'oxydation, doivent donner des produits différents.

L' α -méthylfenchol, déjà préparé par Zelinsky, a été obtenu à l'état de pureté; il f. à 61° et dist. à 215-216°, $\alpha_D = +1,12$ à 2°, 2. Chauffé avec 2 fois 1/2 son poids de SO^4KH à 160°, il fournit, avec

un rendement de 52 0/0, l'*homofenchène* $C^{11}H^{18}$ f. à $32-37^{\circ}$, dist. à $170-172^{\circ}$, $D_{46-47}^{20} = 0.852$, $n_D^{46-47} = 1.4557$, $\alpha_D = +23^{\circ},06$; odeur et aspect du camphène. Oxydé par $MnO^4K(3O)$, il fournit un mélange d'acides dans lesquels il se trouve une faible quantité d'un acide f. à 179° , identique au produit d'oxydation de l'homocamphène. Après séparation de ce dernier par l'intermédiaire des sels de Na, on obtient un magma cristallin, qui ne donne pas sensiblement de fenchone quand on le chauffe avec $SO^4H^2 + PbO^2$; le produit principal de l'oxydation ne serait donc pas un oxy-acide α ; on peut en isoler une oxylactone (?) $C^{11}H^{16}O^3$, f. à 157° . Ces recherches doivent être reprises avec une fenchone absolument exempte de camphre.



L'*homocamphène*, préparé de même à partir du camphre, dist. à $166-168^{\circ}$ et f. à 28° . Oxydé par MnO^4K , il fournit l'*acide homocamphénylique* ou *acide α -bornéolcarbonique* (VI), f. à 179° en se décomp.; après cristallisat. dans l'alcool, $\alpha_D = -34^{\circ},8$. Chauffé avec $SO^4H^2 + PbO^2$, il régénère le camphre.

P. CARRÉ.

Contribution à l'étude des terpènes et des huiles essentielles; O. WALLACH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 353, p. 284-304; 5.1907). — 1° *Dérivés de la cyclohexanone*. — La déshydratation de l'acide cyclohexanol-acétique ou des ses éthers conduit à deux acides cyclohexène-acétiques isomères : l'*acide $\Delta^{1,2}$ -cyclohexène-acétique* $C^6H^9-CH^2-CO^2H$, f. à 38° , dist. à $143-144^{\circ}$, et l'*acide cyclohexylidène-acétique* $C^6H^{10}=CH-CO^2H$, f. à 91° , séparé du premier par entraînement à la vapeur d'eau, et qui se forme en faible quan-

tité. L'*acide* f. à 91° fixe HBr pour donner un *acide monobromocyclohexylacétique* $C^6H^{13}BrO^2$, f. à 89-90°, et Br^2 pour former l'*acide dibromé* $C^6H^{13}Br^2O^2$, f. à 133-134°; oxydé par MnO^4K , il fournit de la cyclohexanone, caract. par sa semicarbazone (f. à 164-165°) et son dérivé dibenzylidénique (f. à 117-118), ce qui démontre sa constitution. L'*acide* f. à 98° possède bien une double liaison en 1.2 car il fixe les hydracides pour donner des dérivés halogénés identiques à ceux que l'on obtient par l'éthérisation de l'*acide cyclohexanol-acétique*; l'*acide monochlorocyclohexylacétique* $C^6H^{13}ClO^2$, f. à 83°, l'*acide monobromé* $C^6H^{13}BrO^2$, f. à 89-90°, l'*acide mono-iodé* f. à 99-100°, l'*acide dibromocyclohexylacétique*, $C^6H^{13}Br^2O^2$, f. à 119-120°; par entraînement à la vapeur d'eau, il fournit une huile dist. à 178-185°, constituée sans doute par une lactone bromée. Traité par SO^4H^2 , l'*acide cyclohexène-acétique* fournit une lactone, ce qui est en accord avec la place attribuée à la double liaison. Son *amide* $C^6H^{12}-CH^2-CONH^2$ crist. dans CH^4O , f. à 152-153°. Oxydé par MnO^4K , il fournit une *aldéhyde* $C^7H^{10}O$, dist. à 175° (*semi-carbazone* f. à 203-204°); oxydé par le mélange chromique, il fournit de l'*acide glutarique*. — L'*acide cyclohexylacétique* $C^6H^{11}-CH^2-CO^2H$ (réduction de l'*acide cyclohexanolacétique* par $Zn + CH^3CO^2H$) a déjà été décrit (Freundler, Darzens); *sel d'Ag* $C^6H^{13}O^2Ag$, peu sol.; *amide* $C^7H^{13}CONH^2$, f. à 168°; *nitrile* $C^7H^{13}CN$, dist. à 215-217°. La réduction du cyclohexylacétonitrile fournit la β -*cyclohexyléthylamine* $C^6H^{11}-CH^2-CH^2-NH^2$, dist. à 188-189°; *chlorhydrate*, f. à 252-253°; *chloroplatinate*, f. à 253-254°; *urée* $C^6H^{15}-NH-CO-NH^2$, f. à 85-86°; *iodométhylate*, f. à 221-222°. La *cyclohexylméthylamine* $C^6H^{11}-CH^2NH^2$ (*amide* f. à 168° + $Br + NaOH$) dist. à 162-164°; *chlorhydrate* f. au-dessus de 210°; *chloroplatinate*, f. à 240°; *urée*, $C^7H^{13}-NH-CO-NH^2$, f. à 170-172°; *iodométhylate* f. à 225°. — La *di-hexahydrobenzylcétone* $C^6H^{11}-CH^2-CO-CH^2-C^6H^{11}$ (distillat. du cyclohexylacétate de Ca) crist. à basse temp.; *semicarbazone* f. à 142-145°; *oxime*, non cristallisable. La *cyclohexylcétone* $C^6H^{11}-CH^2-CO-CH^3$, déjà préparée par Freundler (*Bull.* (3), t. 35, p. 540; 1904), a été obtenue par la distillation sèche d'un mélange d'acétate et de cyclohexylacétate de Ca.

L'*acide subérylacétique*, ou *cycloheptylacétique* $C^7H^{13}-CH^2-CO^2H$ (réduction de l'*acide subérolacétique*), dist. à 165° sous 19 mm.; *sel d'Ag*, $C^7H^{15}O^2Ag$, peu soluble; la *subérylacétamide*, $C^7H^{13}-CH^2-CONH^2$, crist. dans l'alcool dilué en lamelles, f. à 146-148°. La *subérylméthylamine*, $C^7H^{13}-CH^2-NH^2$, dist. à 193-195°, $d^{21.5} = 0,884$; $n_D = 1,4719$; *chlorhydrate*, f. à 229-232; *urée*,

$C^7H^{13}-CH^2-NH-CO-NH^2$, f. à $127-129^\circ$, après s'être ramollie à 122° ; *iodure de triméthylammonium*, $C^3H^{12}N(CH^3)^3I$, f. à 223° .

DÉRIVÉS DE LA CYCLOPENTANONE; **K. FLEISCHER** (t. 353, p. 304-309; 5.1907). — L'*acide cyclopentylacétique*, $C^5H^9-CH^2-CO^2H$ (réduction de l'acide cyclopentanolacétique) est une huile dist. à $226-230^\circ$. La *cyclopentylacétamide* $C^5H^9-CH^2-CONH^2$ f. à $143-145^\circ$. La *cyclopentylméthylamine* $C^5H^9-CH^2-NH^2$ dist. à $139-145^\circ$; *chlorhydrate* déliquescent. L'*acide cyclopentène-isobutyrique* $C^5H^7-C(CO^2H)(CH^3)^2$ (condensation de la cyclopentanone et de l'éther α -bromisobutyrique) dist. à $148-150^\circ$ sous 27 mm.; *éther éthylique*, dist. à $108-113^\circ$ sous 11 mm.; *sel d'Am*, peu sol.; *sel d'Ag*, insoluble. L'*acide monochlorocyclopentylisobutyrique* $C^5H^8Cl-C(CO^2H)(CH^3)^2$ crist. dans un mél. de C^6H^6 et ligroïne et f. à $122^\circ, 5-123^\circ, 5$; l'*acide monobromé* $C^5H^{10}O^2Br$ f. à $113-114^\circ$ (décomp.); l'*acide mono-iodé* $C^5H^{10}O^2$ f. à $107-108^\circ$ (décomp.). L'acide cyclopentène-isobutyrique, distillé sous la pression atm., fournit un *carbure* C^8H^{14} dist. à $136-137^\circ$, $d^{20}_4 = 0,817$, $n_D = 1,4581$, qui se compose en majeure partie de *propylidène-cyclopentane*, $C^8H^8 = C(CH^3)^2$, car son oxydation manganique donne surtout de la cyclopentanone (*semicarbazone* f. à $212-213^\circ$), avec des produits acides et un *glycol* f. à $61-63^\circ$; ce carbure chauffé 10 heures avec SO^4H^2 ($D = 1,64$) dilué de son volume d'alcool se transforme en *isopropylcyclopentène*, $C^8H^{12}-CH(CH^3)^2$, lequel donne un *nitroso-chlorure* cristallisé, $C^8H^{11}NOCl$, qui a été transformé en *oxime*, puis en une *cétone*, $C^8H^{12}O$, dont la *semicarbazone* f. à $183-185^\circ$.

DÉRIVÉS DE LA MÉTHYL-1-CYCLOHEXANONE-4; **E. EVANS** (t. 353, p. 309-313; 5. 1907). — La déshydratation de l'éther méthyl-1-cyclohexanol-acétique-4 conduit à l'*acide méthyl-4-cyclohexylidène-acétique* $C^6H^9(CH^3)_1(=CH-CO^2H)_4$, f. à $42-43^\circ$, car l'oxydation de l'acide obtenu fournit de la méthyl-1-cyclohexanone-4 (*semicarbazone* f. à 197°). L'*acide monochlorocyclohexylhexylacétique*, $C^6H^9Cl(CH^3)_1(CH^2-CO^2H)_4$, f. à $88-89^\circ$; l'*acide monobromé* f. à $85-86^\circ$; l'*acide dibromocyclohexylhexylacétique* f. à $97-99^\circ$; son *amide*, $C^9H^{18}ON$, crist. dans l'alcool et f. à $155-156^\circ$; son *nitrile*, $C^9H^{12}N$, dist. à 107° sous 15 mm. — L'*acide p.-méthylcyclohexylacétique* $C^8H^{16}(CH^3)_1(CH^2-CO^2H)_4$ crist. dans CH^4O et f. à $63-65^\circ$; son *amide*, $C^9H^{17}ON$, f. à $161-162^\circ$.

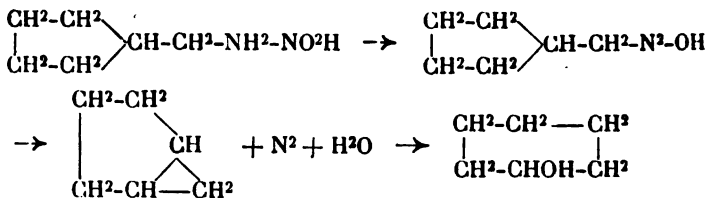
DÉRIVÉS DE LA MENTHONE; **E. SCHELLACK** (t. 353, p. 313-317; 5. 1907). — La condensation de la menthone avec le bromacétate de méthyle, en présence de Zn, fournit le *mentholacétate de méthyle*,

$C^6H^8(CH^3)_1(C^3H^7)_4(OH)_3(CH^2-CO^2CH^3)_3$, f. à 32-33°, dist. à 136-137° sous 10 mm. L'*acide mentholacétique* f. à 82-83° et dist. à 193-197° sous 11 mm. L'*acide bromo-3-menthylacétique* $C^{13}H^{24}O^2Br$ f. à 135-137°. La déshydratation de l'éther mentholacétique par SO^4KH , fournit à côté de l'acide menthène-acétique une petite quantité de *lactone*, $C^{12}H^{20}O^2$, dist. à 300-305° ($d=1,015$, $n_D^{25}=1,4781$), qui existe sous deux variétés, l'une liquide et lévogyre, l'autre f. à 88-89° et dextrogyre. L'*acide menthylacétique* dist. à 166-170° sous 11 mm.; son *amide*, $C^{10}H^{19}-CH^2-CONH^2$, f. à 148-150°.

P. CARRÉ.

Contribution à l'étude des terpènes et des huiles essentielles; O. WALLACH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 353, p. 318-334; 5.1907). — *Sur les propriétés des nitrites des bases primaires.* — Les nitrites des bases primaires se préparent facilement par double décomposition entre les chlorhydrates de ces bases et NO^2Na , il faut éviter toute trace d'acide libre. Le *nitrite de la menthylamine* se décomp. à 139°; le *nitrite de pinyllamine* se décomp. vers 125°; ils se décomposent en solution acide en l.-menthol et en pinocarvéol; le *nitrite de la d.-menthylamine* se décompose avec formation de menthène. Le *nitrite du p.-amino-m.-xylène* est en cristaux jaunes qui s'altèrent très rapidement.

La décomposition des nitrites des cyclométhylamines fournit un alcool dont le noyau cyclique se trouve augmenté d'un atome de carbone. C'est ainsi que la cyclopentylméthylamine est transformée en cyclohexanol :



Ces réactions ont permis de passer de la *cyclopentanone* à la *cyclohexanone*, la cyclopentanone étant d'abord transformée en cyclopentylméthylamine, ainsi qu'il a été dit (voyez la communication précédente). La cyclohexanone a été transformée d'une manière analogue en *cycloheptanone* ou *subéron*; et la cycloheptanone en *cyclo-octanone*. La *cyclo-octanone*, purifiée par l'intermédiaire de sa *semicarbazone* (f. à 163°-164°5), dist. sans décomposition à 195-197° et f. à 25-26°; $d^{20}=0,9584$, $n_D^{20}=1,4694$.

P. CARRÉ.

Les alcools des séries hydro-aromatiques et terpiniques (1^{re} partie). Dédoublément des alcools en leurs composants optiquement actifs et préparation des bornéols ; R. H. PICKARD et W. O. LITTLEBURY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 1973-1981 ; 12.1907). — Les auteurs rappellent une méthode imaginée (*Chem. Soc.*, 1904, t. 85, p. 685 ; 1906, t. 89, p. 93, 467, 1254 ; *Bulletin* (3), t. 32, p. 1303 ; t. 36, p. 1243, 1348) pour le dédoublément des alcools racémiques. L'alcool est combiné avec l'anhydride phthalique ou succinique et l'éther-acide résultant est dédoublé par la *l*-menthylamine ou d'autres bases fortement actives. L'éther-acide optiquement actif ainsi obtenu est rapidement hydrolysé et donne l'alcool actif à l'état pur.

Le *l*-bornéol était purifié par trois méthodes indépendantes : 1^o par la méthode de Tschugaeff (*J. Russe Soc. Phys. Chim.*, 1904, t. 36, p. 1096) ; 2^o par cristallisation fractionnée et hydrolyse du *l*-menthylcarbamate de *l*-bornyle ; 3^o par traitement semblable à celui des sels de *l*-menthylamine des phtalates acides de *d*- et *l*-bornyle. Son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -37.9$ en solution dans le toluène. Le *d*-bornéol était tiré des produits de réduction du camphre par traitement avec le chlorure de zinc en solution benzénique, suivi d'une conversion en phtalate acide et d'une purification au moyen du sel de *l*-menthylamine ; son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +37.8$ en solution dans le toluène.

L'isobornéol (du camphène) était converti en phtalate acide et dédoublé au moyen de la *l*-menthylamine et de la cinchonine. Pour les phtalates acides d'isobornyle, $[\alpha]_D = \pm 76.8$ en solution chloroformique ; et leur hydrolyse donne les isobornéols purs, pour lesquels $[\alpha]_D = \pm 34.3$ en solution éthylique, ce qui les identifierait avec les isocamphols de Haller (*C. R.*, 1889, t. 108, p. 456), obtenus par réduction du camphre ; mais les produits extraits du camphène doivent contenir d'autres substances que les *d*- et *l*-isobornéols.

A. HÉBERT.

Étude des essences de térébenthine russe ; SCHINDELMEISER (*Chem. Zeit.*, t. 32, p. 8 ; 1908). — L'auteur a trouvé du pinène, du nopinène, du sylvestrène et des dipentènes. Certaines essences renferment également du toluène, du cymène, ainsi que des carbures saturés, probablement de l'heptane. ED. BAUER.

Sur le chlorure de phénylpyridinium et ses produits de transformation ; Th. ZINCKE et F. SCHREYER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 353, p. 380-385 ; 5.1907). — La décomp. par l'anhydride

acétique du comp. $C^6H^4Cl-N=CH-CH=CH-CH=CH-NH-C^6H^4Cl$ (obtenu à partir du chlorure de chlorophénylpyridinium, *Bull.* (3), t. 36, p. 370; 1907), fournit une substance $C^{13}H^{12}NClO^2$, avec séparation d'arylamine. La constitution antérieurement donnée à ce composé, doit être remplacée par la suivante :

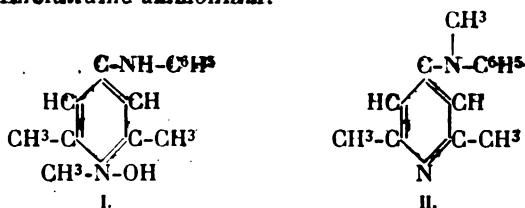


il donne en effet une phénylhydrazone; il n'a pu être transformé en acide par oxydation, et le corps $CHO-CH=CH-CH_2=CHOH$ n'a pu être isolé.

Le composé $C^{13}H^{12}NClO^2$, crist. dans un mélange de C^6H^6 et de ligroïne en lamelles f. à 126° , sol. dans l'ac. acét., peu sol. dans l'alcool et l'éther; sa *phénylhydrazone*, $C^{19}H^{18}N^3OCl$, crist. en lamelles jaune clair f. à 175° avec décomp. Traité par CH^3ONa , il donne le composé $CHO-CH=CH-CH=CH-NHC^6H^4Cl$, crist. en lamelles jaune clair f. à 109° (décomp.); *phénylhydrazone* $C^{17}H^{16}N^3Cl$, f. à 119° .

P. CARRÉ.

Sur la méthylanilinolutidine; A. MICHAELIS et O. HILLMANN (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 354, p. 91-101; 5.1907). — L'iodométhylate de l'anilinolutidine, traité par les lessives alcalines, fournit l'oxyde d'anilinolutidine-méthylammonium (I); celui-ci donne avec CH^3I , et perte d'une mol. H^2O , l'iodométhylate de la méthylanilinolutidine, qui, par l'action de la chaleur, perd CH^3I et fournit la méthylanilinolutidine (II); celle-ci fixe facilement H^2O pour former l'oxyde de méthylanilinolutidine-ammonium.



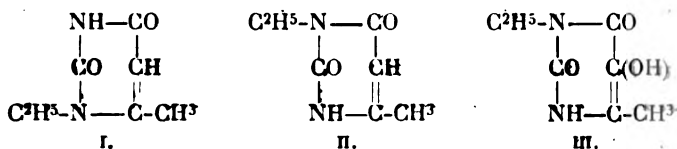
L'iodométhylate de l'anilinolutidine (iodométhylate de la γ -chlorolutidine + aniline, 3 heures à 100°) crist. en aig. f. à 223° . L'oxyde d'anilinolutidine-méthylammonium, crist. dans l'eau en aig. blancs f. à 115° , sol. dans l'alcool, $CHCl^3$, peu sol. dans C^6H^6 , insol. dans l'éther; *chlorhydrate* $C^{14}H^{16}N^2.HCl$, f. à 240° ; *sel de Pt* $(C^{14}H^{16}N^2.HCl)_2PtCl^4$, f. à 218° ; *sel d'Au* $C^{14}H^{16}N^2.HCl.AuCl^3$, f. à 159° ; *chloramercurate* $C^{14}H^{16}N^2.HgCl^2$, f. à 173° ; *iodhydrate* $C^{14}H^{16}N^2.HI$, f. à 223° , identique à l'iodométhylate; *sulfocyanate* $C^{14}H^{16}N^2.HSCN$, f. à 172° ; *picrate*, f. à 178° . L'iodométhylate de

la *méthylanilinolutidine* crist. dans un mélange d'alcool et d'éther en lamelles blanches f. à 166°; le *chlorométhylate* forme une masse cristalline très hygroscopique. La *méthylanilinolutidine* est une huile incolore dist. à 263-265°; l'*oxyde de méthylanilinolutidine-ammonium* f. à 75°; *chlorhydrate* $C^{14}H^{16}N^2.HCl + H^2O$, f. à 214°; *chloroplatinate* $(C^{14}H^{16}N^2.HCl)^2PtCl^4$, f. à 208°; *chloraureate* $C^{14}H^{16}N^2.HCl.AuCl^3$, f. à 118°; *chloromercurate* $C^{14}H^{16}N^2.HgCl^2$, f. à 126°; *sulfocyanate*, f. à 145°.

P. CARRÉ.

Sur les dérivés alcoylés du méthyluracile; R. BEHREND et O. HOEBEL (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 353, p. 242-266; 4.1907). — Behrend et ses élèves ont déjà montré que le groupement méthylé-3 du diméthyl-3.4-uracile est plus facilement oxydé que le groupement 1 du diméthyl-1.4-uracile; ce dernier fournit l'oxy-5-diméthyl-1.4-uracile, tandis que le premier donne l'oxy-5-méthyl-4-uracile. Les auteurs montrent que les éthylméthyluraciles se comportent d'une manière analogue. Les benzylméthyluraciles sont plus facilement oxydés que les précédents; et le groupement benzylque paraît s'oxyder plus facilement lorsqu'il est fixé en 3 que lorsqu'il est fixé en 1.

Le méthyl-4-uracile (84 gr.), traité par C^2H^5Br (97 gr.), en présence de 20 gr. KOH dissous dans 25 cmc. d'eau et en solution alcoolique (2 l.), fournit du *diéthylméthyluracile* et deux *éthylméthyluraciles isomères*; ces trois composés sont extraits par $CHCl^3$; le premier est dissous dans l'éther, et les deux isomères sont séparés par cristall. fract. dans l'alcool. L'*éthyl-3-méthyl-4-uracile* (I), qui est le moins sol. dans l'alcool, crist. en aig. f. à 195°.



L'*éthyl-1-méthyl-4-uracile* (II) crist. dans l'eau en aig. microscop. f. à 195° (mél. à son isomère, il f. à 160°). Le *diéthylméthyluracile* n'a pas cristallisé; traité par 4 at. Br, il fournit le *bromo-5-brométhyl-1-(-3)-éthyl-3-(-1)-méthyl-4-uracile* $C^9H^{13}Br^2N^2O^2$, crist. dans l'alcool, f. à 121-122°; une quantité plus grande de Br permet d'obtenir un *dibromo-5.5-ox-4-brométhyl-1-(-3)-éthyl-3-(-1)-méthyl-4-uracile* $C^9H^{13}Br^2N^2O^3 + H^2O$, poudre jaune clair se décomp. à 94-97°; par ébullition avec l'alcool absolu, il régénère le dérivé dibromé.

Le *benzyl-3-méthyl-4-uracile* ($C^6H^5-CH^2Cl + \text{méthyluracile}$) crist. dans l'alcool absolu en lamelles microscop. f. à $232-233^\circ$; méthylé par $CH^3I + KOH$, il fournit le *benzyl-3-diméthyl-1.4-uracile*, crist. dans CH^4O en lamelles f. à 82° . — Le *benzyl-1-méthyl-4-uracile*, f. à $174-177^\circ$, est plus sol. dans l'alcool absolu que son isomère; méthylé, il fournit le *benzyl-1-diméthyl-3.4-uracile*, f. à $159-161^\circ$.

L'oxydation de l'éthyl-1-méthyl-4-uracile par MnO^4K (1 at. O) fournit l'*oxy-5-éthyl-1-méthyl-4-uracile* (III), crist. dans H^2O , se décomp. à 230° ; *dérivé acétylé* $C^9H^{13}N^2O^4$ f. à 189° ; l'oxydation par 3 at. O fournit de l'éthyl-1-acétyl-2-urée (f. à 123°) et de l'ac. éthyloxalurique (déc. à $167-169^\circ$). — L'oxydation de l'éthyl-3-méthyl-4-uracile (par 2 at. O) donne de l'aldéhyde acétique, de l'ac. oxalurique et de l'*oxy-5-méthyl-4-uracile* $C^8H^6N^2O^3$, crist., se décomp. à 220° ; avec 3 at. O, il se forme l'acide éthyloxalurique. — Le *benzyl-3-méthyl-4-uracile*, oxydé par MnO^4K (3 at. O), fournit de l'acide et de l'aldéhyde benzoïques et de l'acide oxalurique. Le *benzyl-1-méthyl-4-uracile* fournit l'*oxy-5-benzyl-1-méthyl-4-uracile* $C^{13}H^{13}O^3N^2$, crist. dans CH^4O en lamelles se décomp. à 220° ; cet oxy-uracile ne donne pas avec $FeCl^3$ la coloration bleue caractéristique; il doit donc être de nature cétonique; il se forme en même temps de l'acide et de l'aldéhyde benzoïques, des acides oxalique et oxalurique, et vraisemblablement de l'acide benzyloxalurique. — Le *benzyl-3-méthyl-4-uracile*, traité par Br, est transformé en *dibromo-5-5-oxy-4-benzyl-1-méthyl-4-uracile* $C^{13}H^{13}O^3N^2Br^2$ (poudre blanche se décomp. vers $98-105^\circ$), lequel, par ébullition avec l'alcool absolu, fournit le *bromo-5-benzyl-1-méthyl-4-uracile* $C^{13}H^{11}O^3N^2Br$, aig. se décomp. à 238° .

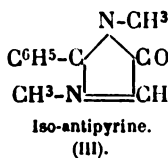
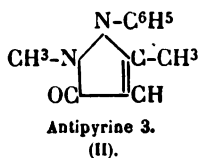
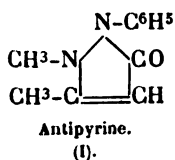
P. CARRÉ.

Sur l'oxydation des dérivés de l'uracile; R. BEHREND et G. OFFE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 353, p. 267-283; 5. 1907). — On sait que l'oxydation du méthyl-4-uracile par MnO^4K (3 at. O) fournit, à froid, de l'acétylurée et de l'acide oxalique, et à chaud, de l'ac. oxalurique et de l'acide acétique. Les auteurs étudient l'influence de divers groupements substituants sur le processus de cette oxydation. Les uraciles substitués par des groupements électro-négatifs (Br, NO^2) donnent, à froid comme à chaud, de l'acétylurée et peu d'acide oxalique, tandis que l'aminométhyluracile se comporte comme le méthyluracile. En l'absence d'alcali, il se forme aussi de l'acide acétyloxalurique qui peut se dédoubler en acétylurée et acide oxalique, mais ne fournit pas d'acide oxalurique; ce dernier doit se former par l'intermédiaire de l'acide parabanique.

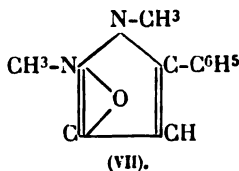
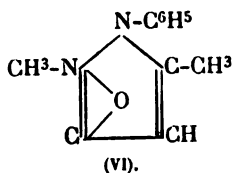
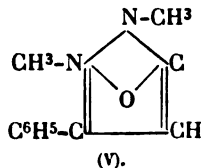
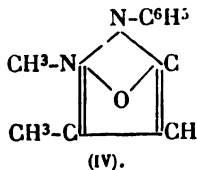
On trouvera dans le mémoire original les détails expérimentaux de l'oxydation des bromo-5-, nitro-5- et amino-5-méthyl-4-uraciles. L'oxydation de l'acide isobarbiturique (oxy 4-uracile) fournit de l'acide *formyloxalurique*; sel de K, $C^4H^3N^2O^5K + 1/2 H^2O$, aig. décomp. à $208^{\circ},5$. Le nitro-4- et l'amino-4-uracile fournissent également de l'acide *formyloxalurique*. L'oxydation de l'oxyxanthine fournit seulement de l'acide oxalurique.

P. CARRÉ.

Recherches sur la méthyl-1-phényl-3-pyrazolone-5 ; A. MICHAELIS (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 352, p. 152-158 ; 1.1907). — La *méthyl-1-phényl-3-pyrazolone-5* diffère de la *phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5* par ses propriétés physiques et chimiques. Elle ne donne pas de combinaison cristallisée avec l'aldéhyde benzoïque. Traitée par $POCl^3$, elle fournit le *méthyl-1-phényl-3-chloro-5-pyrazol*, f. à 62° , identique à celui que l'on obtient en traitant le *phényl-3-chloro-5-pyrazol* par CH^3I ; si la méthylation se fait en liqueur alcaline, on obtient un isomère, qui est probablement le *méthyl-1-phényl-5-chloro-3-pyrazol*, f. à 76° . — La *méthyl-1-phényl-3-pyrazolone-5*, chauffée avec CH^3I , fournit une *iso-antipyrine*, f. à 108° , dont les propriétés chimiques et l'action physiologique sont voisines de celles de l'antipyrine ordinaire. Si l'on adopte pour les antipyrines les formules de Knorr, il y a trois isomères possibles :



Si l'on envisage les antipyrines comme les anhydrides de bases ammonium, il y a quatre isomères possibles :



Les deux méthylphénylchloropyrazols (f. à 62° et à 76°) conduisent à la même iso-antipyrine (f. à 108°), alors que l'on devrait attendre du chloropyrazol f. à 76°, une 4° iso-antipyrine de formule VII. Il est donc difficile de dire si l'iso-antipyrine f. à 108° doit être représentée par la formule III ou V. Cependant, dans le cas des thiopyrines, l'auteur réussit une fois à préparer une 4° thiopyrine isomère, dont les conditions de formation ne purent être retrouvées. Il en conclut qu'il doit exister aussi quatre antipyrines isomères, mais que les conditions de formation du 4° isomère sont très difficiles à réaliser.

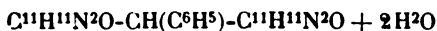
PHÉNYL-3-PYRAZOLONE-5 ET DÉRIVÉS ; W. RASSMANN (t. 352, p. 159-163 ; 1.1907). — La *phényl-3-pyrazolone-5* (condensation de l'éther benzoylacétique avec l'hydrazine) f. à 236°. Traitée par POCl_3 à 190-200°, elle fournit le *phényl-3-chloro-5-pyrazol*, crist. dans l'eau en aig. blanches f. à 142°, dist. vers 295°, sol. dans l'alcool, l'éther, C_6H_6 ; sel d'Ag $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{ClAg}$, ppté blanc; *chlorhydrate* $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}$, f. à 131°, décomposé par H_2O . PCl_5 , à 120°, transforme le phénylchloropyrazol en *phényl-3-dichloro-4-5-pyrazol*, crist. dans l'eau en aig. f. à 95-96°, sol. dans l'alcool, l'éther, l'ac. acét. Le *phényl-3-bromo-4-chloro-5-pyrazol* crist. dans l'alcool en aig. f. à 90°, insol. dans l'eau. Le *phényl-3-benzène-azo-4-chloro-5-pyrazol* (POCl_3 + phényl-3-benzène-azo-4-pyrazolone) crist. dans l'alcool en aig. rouges f. à 192°, sol. dans l'ac. acét. et dans les alcalis. Le *nitrophényl-3-chloro-5-pyrazol* (nitration du phényl-3-chloro-5-pyrazol) crist. dans l'eau en aig. jaune verdâtre f. à 180°, sol. dans l'alcool et l'éther; il fixe Br en solution acétique pour donner le *nitrophényl-3-bromo-4-chloro-5-pyrazol*, aig. jaunes f. à 130°.

MÉTHYL-1-PHÉNYL-3-PYRAZOLONE-5 ET DÉRIVÉS ; H. DORN (t. 352, p. 163-195 ; 1.1907). — La *méthyl-1-phényl-3-pyrazolone-5* (phényl-3-pyrazolone + $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$) crist. dans l'alcool en aig. blanches f. à 207°, dist. à 235° sous 68 mm., à 330-340° sous 60 mm. avec décomp. part., sol. dans l'alcool, l'ac. acét., CHCl_3 , dans les acides et dans les alcalis; elle donne avec FeCl_3 une coloration rouge brun; avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$, elle fournit un produit de condensation de composition variable, qui est probablement un mélange de dérivés mono- et bis-benzylidéniques. Elle se forme aussi par la condensation de la méthylhydrazine avec l'éther benzoylacétique, ce qui confirme sa constitution. *Chlorhydrate* $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, aig. blanches fus. à 167-179°; *sulfate* $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, f. à 77°; anhydre, il f. à 160°; *azotate* $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{NO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, la-

melles blanches f. à 118°, se décomp. peu au-dessus du pt de f. — La *méthyl-1-phényl-3-isonitroso-4-pyrazolone-5* (solution acét. de méthylphénylpyrazolone + NO^2Na) crist. en lamelles orangées f. à 162°, sol. dans les solvants organiques usuels et dans les alcalis, donnant la réaction de Liebermann. — La *méthyl-1-phényl-3-benzène-azo-4-pyrazolone-5* (phénylméthylpyrazolone + chlorure de diazobenzène) crist. dans l'alcool ou dans l'ac. acét. en aig. orangées f. à 158°; transf. par POCl_3 en *méthyl-1-phényl-3-benzène-azo-4-chloro-5-pyrazol*, crist. dans l'alcool en aig. jaunes f. à 94°. — Le *méthyl-1-phényl-3-chloro-5-pyrazol* (méthylphénylpyrazolone + POCl_3 , ou phényl-3-chloro-5-pyrazol + CH_3I) crist. dans la ligroïne en lamelles blanches f. à 62°, dist. à 296-297°, sol. dans l'alcool et l'éther; *chlorhydrate* $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{N}^2\text{Cl}, \text{HCl}$, f. à 95°; *chloroplatinate* $(\text{C}^{10}\text{H}^9\text{N}^2\text{Cl}, \text{HCl})^2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, crist. dans l'alcool en fines aig. f. à 193°; *iodométhylate*, aig. incolores f. à 167°, forme un *periode* $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{N}^2\text{ClI}, \text{I}^4$, lamelles rouge violet f. à 105°. — Lorsqu'on méthyle le phényl-3-chloro-5-pyrazol en liqueur alcaline, on obtient un méthylphénylchloropyrazol isomère du précédent, probablement le *méthyl-1-phényl-5-chloro-3-pyrazol*, crist. dans la ligroïne en aig. f. à 76°; son *iodométhylate* donne avec KSH la même *thiopyrine* f. à 178°, et avec les alcalis la même antipyrine (f. à 108°) que le chloropyrazol f. à 62°. — Le *méthyl-1-phényl-3-dichloro-4.5-pyrazol* crist. dans l'éther en gros crist. transparents, f. à 25°5, dist. à 317°. — Le *méthyl-1-phényl-3-bromo-4-chloro-5-pyrazol*, crist. dans l'alc. en aig. f. à 65° et forme un *perbromure* $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{N}^2\text{ClBr}^3$ f. à 103°. — Le *méthyl-1-phényl-3-iodo-4-chloro-5-pyrazol* crist. dans l'ac. acét. en aig. blanches f. à 105°.

Le *diméthyl-1.2-phényl-3-oxv-2.5-pyrazol* (V), ou *iso-antipyrine*, qui résulte de la méthylation de la méthyl-1-phényl-3-pyrazolone-5, crist. dans la ligroïne en aig. blanches f. à 108° (se ramoll. à 98°), sol. dans H_2O , CHCl_3 , l'alcool et le toluène, peu sol. dans l'éther; elle donne avec FeCl_3 une coloration rouge, avec NO^2H une solution verte. Elle se distingue de l'antipyrine de Knorr, en ce qu'elle est hygroscopique et en ce que son chloromercurate est beaucoup moins soluble. Elle est plus toxique que l'antipyrine ordinaire, mais moins toxique que l'antipyrine-3. *Chlorhydrate* $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O}, \text{HCl}$, aig. f. à 207°; *iodhydrate* $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O}, \text{HI} + \text{H}_2\text{O}$ f. à 100-118° (décomp.); *ferrocyanure* $(\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O})^2, \text{H}^4\text{Fe}(\text{CN})^6$, poudre blanc jaunâtre, insoluble; *ferricyanure*, aig. jaunes f. à 122° (décomp.); *picrate* $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O}, \text{C}^6\text{H}_2(\text{NO}^2)^3\text{OH}$, crist. jaunes f. à 142°, sol. dans H_2O . — La *bromo-4-iso-antipyrine* ($\text{Br} + \text{iso-antipyrine}$ en solution chloroformique) crist. dans l'eau en lamelles

blanches f. à 179°; *perbromure* f. à 187° (décomp.). — La *nitroso-4-iso-antipyrine* crist. dans l'alcool en lamelles verdâtres f. à 215° en détonant; *chlorhydrate* $C^{11}H^{11}N^3O^2.HCl$, aig. orangées f. à 162°. La *nitro-4-iso-antipyrine* (excès de NO^2Na + solution acide d'iso-antipyrine) crist. dans l'alcool en prismes jaunes f. à 143° (décomp.). — La *benzylidène-bis-iso-antipyrine*



f. à 70°; anhydre, elle f. à 213°. — Le *chlorure d'iso-antipyrine* (iso-antipyrine + $POCl^3$), ou *chlorométhylate du méthyl-1-phényl-3-chloro-5-pyrazol* $C^{10}H^9N^2Cl.CH^3Cl + 2H^2O$, ppté de sa solution alcoolique par l'éther, f. à 70°; anhydre, il f. à 130°; sol. dans H^2O et $CHCl^3$; traité par $NaOH$, il régénère l'iso-antipyrine; avec KSH , il fournit l'isothiopyrine. *Picrate*, f. à 155°; *chloroplatinate* $(C^{10}H^9N^2Cl.CH^3Cl)^2PtCl^4$, f. à 214°; *chloromercurate* $C^{11}H^{12}N^2Cl^2.HgCl^2$ f. à 136°.

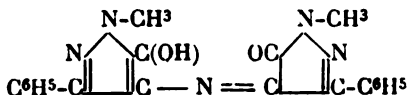
L'*isothiopyrine* (S à la place de O dans la formule V) $C^{11}H^{12}N^2S$ (iso-antipyrine + KSH ou $S^2O^3Na^2$, à 80°, en sol. aq.) crist. en aig. blanches f. à 178°, sol. dans l'alcool, $CHCl^3$; une seule fois, il a été obtenu une isothiopyrine f. à 162° (voyez G^{ies}). *Chlorhydrate* f. à 155-162°; *chloroplatinate* $(C^{11}H^{12}N^2S.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$, f. à 231°, après avoir bruni à 220°; *chloromercurate* f. à 224°; *iodhydrate* f. à 131°; *iodométhylate* $C^{11}H^{12}N^2S.CH^3I + H^2O$, f. à 102°5, décomp. à 148°. — L'isothiopyrine, traitée par le chlore en solution acét. diluée, fournit un *trioxyde* $C^{11}H^{12}N^2SO^3$, f. à 291°, presque insol. à froid dans H^2O , l'alcool et $CHCl^3$. — La *pseudo-isothiopyrine*, ou *méthyl-1-phényl-3-thiométhyl-5-pyrazol*, obtenue par distillation dans le vide de l'iodométhylate de l'isothiopyrine, est un liq. incolore dist. à 184° sous 10 mm.; *chlorhydrate* $C^{11}H^{12}N^2S.HCl + H^2O$, f. à 106°; anhydre, il f. à 158°; *chloroplatinate* $(C^{11}H^{12}N^2S.HCl)^2PtCl^4 + H^2O$, f. à 204° avec déc.; *iodhydrate* $C^{11}H^{12}N^2S.HI + H^2O$, f. à 174°. La *nitroso-isopseudo-thiopyrine* f. à 137°; la *nitrosopseudothiopyrine* f. à 96°.

ISOSÉLÉNOPYRINE; T. von der HAGEN (t. 352, p. 193-198; 1. 1907). — L'*isosélénopyrine* $C^{11}H^{12}N^2Se$ (chlorure d'iso-antipyrine + $KSeH$) crist. en aig. blanches f. à 198°, sol. dans H^2O , l'alcool, l'ac. acét., HCl dilué; *chloromercurate* $C^{11}H^{12}N^2Se.HgCl^2$ f. à 202° avec déc.; *chloroplatinate* $(C^{11}H^{12}N^2Se.HCl)^2PtCl^4$, poudre brune, ne f. pas encore à 300°; *iodométhylate* f. à 152°; *iodéthylate* f. à 118°. Le *dichlorure* $C^{11}H^{12}N^2SeCl^2$ (isosélénopyrine + Cl en solution dans $CHCl^3$) f. à 163° avec déc.; le *tétrabromure*

$C^{11}H^{12}N^2SeBr^4$ f. à 108° ; le *dibromure* $C^{11}H^{12}N^2SeBr^2$ f. à 215° (décomp.). — L'*isopseudosélénopyrine*, ou *méthyl-1-phényl-3-sélénométhyl-5-pyrazol* (distillation de l'iodométhylate de l'isosélénopyrine), est un liq. jaune clair dist. à $196-197^\circ$ sous 15 mm. ; son *dichlorure* f. à 161° ; son *dibromure* f. à 177° ; la *bromo-4-isopseudosélénopyrine* f. à 129° ; le *chlorhydrate* $C^{11}H^{12}N^2Se.HCl$ f. à 106° ; le *chloroplatinate* n'est pas encore fondu à 300° . La *nitroso-4-isopseudosélénopyrine* crist. dans l'éther acétique en aig. vertes f. à 136° .

MÉTHYL-1-PHÉNYL-3-AMINO-4-PYRAZOLONE-5 ET AMINO-ISO-ANTIPYRINE ; H. WREDE (t. 352, p. 198-217 ; 1.1907). — La *méthyl-1-phényl-3-amino-4-pyrazolone-5* (réduction du nitrosé correspondant par $Zn + CH^3CO^2H$), purifiée par l'intermédiaire de son *dérivé benzyldénique* $C^{10}H^9N^2O.N = CH-C^6H^5$ (f. à 227°), forme un *chlorhydrate* f. à 175° avec déc. ; la base libre s'oxyde très rapidement à l'air en se transformant en acide isorubazonique. Son *dérivé o-oxybenzyldénique* crist. dans l'alcool en prismes décomp. à 230° ; *dérivé p-méthoxybenzyldénique*, aig. jaunes décomp. à 220° ; *dérivé p-nitrobenzyldénique*, crist. jaunâtres commençant à se décomposer vers 250° ; elle se condense avec le furfurol pour donner un composé f. à 180° et avec l'aldéhyde cinnamique (composé fus. à 152°).

L'*acide isorubazonique*



se prépare en oxydant l'aminopyrazolone par $FeCl^3$; il crist. dans l'ac. acét. en aig. rouge foncé f. à 188° , sol. dans l'éther, C^6H^6 , $CHCl^3$; ses sels alcalins sont violets ; il réagit sur la phénylhydrazine pour donner la méthyl-1-phényl-3-benzène-azo-5-pyrazolone.

L'*amino-iso-antipyrine* (réduction de la nitro-iso-antipyrine par $Zn + CH^3CO^2H$) crist. dans l'alcool absolu en crist. blancs f. à 109° ; *chlorhydrate* $C^{11}H^{13}N^2O.HCl$ f. à 210° ; *chlorostannite* $(C^{11}H^{13}N^2O)^2SnCl^2$, décomp. par HCl ; *sulfate* $C^{11}H^{13}N^2O.SO^4H^2$ f. à 205° ; *picrate* déc. à 165° ; *mucrobromate* $C^{11}H^{13}N^2O.C^4H^2Br^2O^3$ décomp. à 115° . *Dérivé benzyldénique* $C^{11}H^{11}N^2O.N = CH-C^6H^5$ f. à 151° ; *dérivé oxybenzyldénique* f. à 173° ; ... *p-méthoxy*... f. à 177° ; ... *p-nitro*... f. à 155° ; ... *cinnamylidénique*... f. à 151° ; combinaison avec l'éther acétylacétique

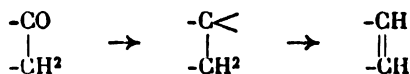


f. à 141°; avec l'*acétophénone*, f. à 167°. La *formylamino-iso-antipyrine* $C^{11}H^{11}N^2O.NH.CHO$ crist. dans l'alcool en tables f. à 209°; l'*acétyl*... crist. dans le toluène et f. à 233°; la *benzoyl*... crist. dans l'alcool et f. à 234°; la *benzènesulfamino*... f. à 245°. La *di-isoantipyrine-thio-urée-1.2* $(C^{11}H^{11}N^2O.NH)^2CS$, crist. dans l'alcool, f. à 225°; la *phényliso-antipyrinethio-urée-1.2* f. à 210°; l'*iso-antipyriluréthane* $C^{11}H^{11}N^2O.NH.CO^2C^2H^5$ f. à 190°. Le *diazoïque* de l'*amino-iso-antipyrine* est peu stable; condensé avec le β -naphthol, il fournit un colorant $C^{11}H^{11}N^2O.N^2.C^{10}H^6OH$, sol. dans SO^4H^2 avec une coloration violette. — La *diméthylamino-iso-antipyrine* ou *isopyramidon* $C^{11}H^{11}N^2O.N(CH^3)^2$ (amino-iso-antipyrine + $SO^4(CH^3)^2$ à 100°) crist. dans un mélange de ligroïne et d'éther acétique, en crist. monocliniques f. à 118°, sol. dans H^2O , l'alcool, l'éther, $CHCl^3$, C^6H^6 ; il donne avec $FeCl^3$ une coloration bleue; moins toxique que le pyramidon (Kobert). La *diéthylamino-iso-antipyrine* est une huile incristallisable. Le *picrate* de l'*isopyramidon* f. à 166°; l'*iodométhylate* f. à 197°. La *di-iso-antipyrine-diéthylènediamine* $C^{11}H^{11}N^2O-N=(CH^2-CH^2)^2=N-C^{11}H^{11}N^2O$ (amino-iso-antipyrine + CH^3Br-CH^3Br) f. à 300°; la *di-iso-antipyrine-éthylènediamine*, qui se forme en même temps que la précédente, f. à 132°; son *picrate* f. à 148°.

Le *chlorométhylate de l'acide isorubazonique* (*rouge d'iso-antipyrine* $C^{22}H^{23}N^5O^2Cl^2$) crist. dans l'ac. acét. en aig. rouges f. à 207°; il est transformé par réduction en *diantipyrilamine* $(C^{11}H^{11}N^2O)^2NH$, crist. dans un mélange de ligroïne et d'éther acétique en une poudre jaunâtre f. à 159°; celle-ci, oxydée par $FeCl^3$, régénère le rouge; la *diantipyrilamine* est donc la leucobase du rouge d'antipyrine. — Le *chlorométhylate de l'acide rubazonique* (*rouge d'antipyrine*), f. à 215°, fournit par réduction la *diantipyrilamine* f. à 104°.

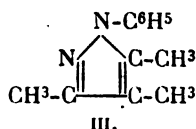
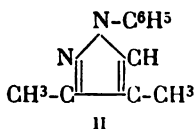
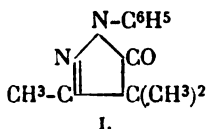
P. CARRÉ.

Sur le tribromure de phosphore comme réducteur; transformation des pyrazolones en pyrazols; R. STCERMER et O. MARTINSEN (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 352, p. 322-343; 3.1907). — La réduction des pyrazolones en pyrazols se fait plus facilement au moyen du tribromure de phosphore, qu'au moyen du pentasulfure. Le mode d'action de PBr^3 se comprend de la façon suivante,



La *phényl-1-triméthyl-3.4.4-pyrazolone* (I), traitée par PBr^3

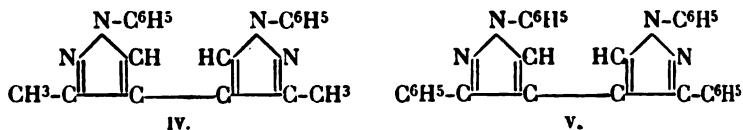
à 180-200°, fournit comme produit principal le *phényl-1-diméthyl-3.4-pyrazol* (II), et comme produit secondaire le *phényl-1-triméthyl-3.4.5-pyrazol* (III).



A une température inférieure il se forme des bromopyrazols, qui, sous l'action de la chaleur, perdent HBr. La présence du phosphore, rouge ou blanc, agit favorablement sur la réaction. Les bis-pyrazolones fournissent des bis-pyrazols et sont en partie dédoublées. Les pyrazolones-3 sont plus difficilement réduites; la diphényl-1.5-pyrazolone-3 donne seulement un bromopyrazol.

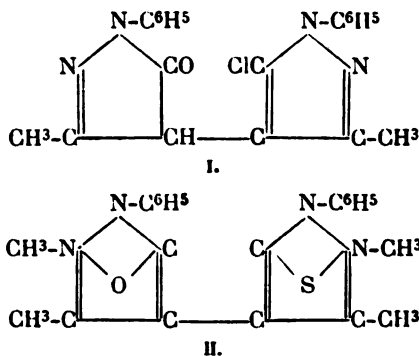
La *phényl-1-triméthyl-3.4.4-pyrazolone* (20 gr.), chauffée 12 heures à 180-200° avec PBr³ (30 gr.) et P rouge (6 gr.) ou P blanc (4,5 gr.), fournit le *phényl-1-diméthyl-3.4-pyrazol*, dist. à 285-285,5 (*picrate*, f. à 122°,5; *chloroplatinate*, f. à 180-181°; *chloraure*, f. à 166-167°; *iodométhylate*, f. à 162°) avec un peu de phényl-1-triméthyl-3.4.5-pyrazol. — Le *phényl-1-méthyl-3-éthyl-4-pyrazol* (pyrazolone + PBr³) dist. à 294°,5-295°,5; *picrate*, f. à 129°,5-130°; *chloroplatinate* (C¹³H¹⁴N²)²H²PtCl⁶, 2H²O, f. à 169°; *chloraure* (C¹³H¹⁴N²)H.AuCl⁴, f. à 141-142°. — Le *diphényl-1.4-méthyl-3-pyrazol* f. à 41°.5-42°,5 et dist. à 220-224° sous 19 mm.; *chlorhydrate*, f. à 159-161°, dissocié par H²O. — Le *phényl-1-pyrazol* dist. à 246-247°; *chloroplatinate*, f. à 175-176°; *chloraure*, f. à 180°,5-181°,5. — Le *phényl-1-méthyl-5-pyrazol* dist. à 263°,5; *chloroplatinate*, f. à 198-199°; *picrate*, f. à 97-98°; à côté de ce dernier, il a été isolé une faible quantité d'un *picrate* f. à 192-193°. Oxydé par MnO⁴K, il fournit l'*acide phényl-1-pyrazolcarbonique-5*, f. à 183°; *chloroplatinate*, f. à 198-199°; *chloraure*, f. à 124-125°; *iodométhylate*, f. à 256-257°; *iodéthylate*, f. à 208°. L'auteur, comparant le phényl-1-méthyl-5-pyrazol au phényl-1-méthyl-5-pyrazol de Claisen et Roosen (*Bull.* (3), t. 12, p. 929), trouve que ce dernier est un mélange de phényl-1-méthyl-3-pyrazol et de phényl-1-méthyl-5-pyrazol. — Le *phényl-1-méthyl-3-bis-4-pyrazol* (IV) (bispyrazolone + PBr³, 14 heures à 220-225°) crist. dans l'alcool en aig. blanches f. à 150°, sol. dans l'ac. acét., CHCl³ et les acides concentrés, peu sol. dans l'éther; *chloroplatinate*, charbonne sans fondre; *chloraure*, f. à 207-208°; *picrate*, f. à 159-160°; *mono-iodométhylate* C²¹H²¹N⁴I, f. à 236-237°; *di-iodométhylate* C²²H²⁰N⁴I², f. à 182-183°, se solidifie à une température

plus élevée et fond de nouveau à 220°. — *Diphényl-1.3-bis-4-pyrazol* (V),



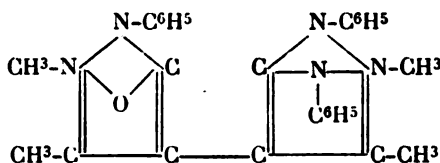
crist. dans l'ac. acét., f. à 231°, 5-232°, sol. dans CHCl_3 , peu sol. dans l'alcool et dans l'éther. — L'action de PBr_3 permet aussi de transformer la phényl-1-diméthyl-3.4-bis-4-pyrazolone en phényl-1-diméthyl-3.4-pyrazol; la phényl-1-méthyl-3-éthyl-4-bis-4-pyrazolone en phényl-1-méthyl-3-éthyl-4-pyrazol; la benzylidène-phényl-1-méthyl-3-bispyrazolone fournit un mélange de phényl-1-méthyl-3-pyrazol et de *phényl-1-méthyl-3-benzyl-4-pyrazol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$, crist. f. à 62-63°, dist. à 260-270° sous 18-22 mm., sol. dans les solv. usuels, non volatil avec la vapeur d'eau. P. CARRÉ.

Sur les pyrines de la bis-phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5;
A. MICHAELIS, O. RADEMACHER et E. SCHMIEDKAMPF (*Lieb. Ann. chem.*, t. 354, p. 55-90; 5.1907). — Etude des dérivés symétriques et dissymétriques de la bis-phényl-1-méthyl-3 pyrazolone-5 de Knorr.

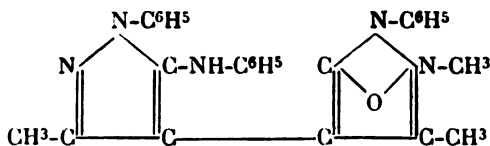


Le *bis-phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5-chloro 5-pyrazol* (I) (20 gr. bis-méthylphénylpyrazolone + 30 gr. POCl_3 , 12 heures à 140-150°) crist. dans l'alcool, ou dans l'acide acét. aqueux en aig. f. à 240°, peu sol. dans l'éther et CHCl_3 ; son *iodométhylate*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{ICH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, crist. dans H_2O en lamelles f. à 203°, est transf. par les alcalis en bisantipyrine; *chlorométhylate*, f. à 213°; *chloroplatinate* ($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ON}^+\text{Cl}^-$) PtCl_4 , prismes f. à 236°, et $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ON}^+\text{Cl}^- \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$, déc. sans fondre.

L'*antithiopyrine* (II) (iodométhylate précédent + NaSH) crist. dans l'eau avec $2\text{H}^2\text{O}$, dans un mélange d'alcool et d'éther, en prismes f. à 225° ; *chlorhydrate* $\text{C}^{22}\text{H}^{22}\text{N}^4\text{OS} \cdot 2\text{HCl}$, aig. très déliquescentes; *chloroplatinate* $\text{C}^{22}\text{H}^{22}\text{N}^4\text{OS} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 4\text{H}^2\text{O}$, aig. rouges déc. sans fondre; *iodométhylate* $\text{C}^{22}\text{H}^{22}\text{N}^4\text{OS} \cdot \text{CH}_3\text{I}$, f. à 192° ; *dibromure* $\text{C}^{22}\text{H}^{22}\text{N}^4\text{OSBr}_2$, f. à 189° . — Le *phényl-1-méthyl-3-antipyrine-4-thiométhyl-5-pyrazol* ou *antipseudothiopyrine*, $\text{C}^{16}\text{H}^{17}\text{N}^4\text{OS}$, obtenu par distillation dans le vide de l'iodométhylate de l'antithiopyrine et crist. dans l'alcool, f. à 168° . Le *trioxyde de l'antithiopyrine* (iodométhylate du pyrazolone-chloro-5-pyrazol + SO_3Na^3 à 130°) $\text{C}^{16}\text{H}^{17}\text{N}^4\text{SO}_4$, crist. avec $4\text{H}^2\text{O}$.



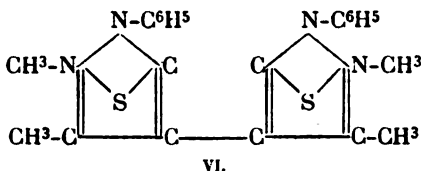
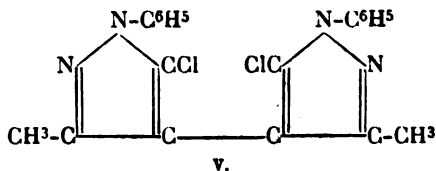
III.



IV.

L'*anti-anilopyrine* (III) (iodométhylate ci-dessus + aniline à $100-110^\circ$) crist. dans l'alc. aq. et f. à 215° ; sol. dans CHCl_3 , insol. dans l'éther; fortement basique; *chlorhydrate*, $\text{C}^{28}\text{H}^{27}\text{N}^5\text{O} \cdot 2\text{HCl}$, f. à 106° ; *chloroplatinate*, $\text{C}^{28}\text{H}^{27}\text{N}^5\text{O} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, prismes déc. sans fondre; *chloraurate*, $\text{B} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, f. à 117° ; *chloromercurate*, $\text{C}^{28}\text{H}^{27}\text{N}^5\text{O} \cdot \text{HgCl}_2$, f. à 157° ; *picrate*, f. à 228° ; *iodométhylate*, $\text{C}^{28}\text{H}^{27}\text{N}^5\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{I}$, masse résineuse; *chloroplatinate du chlorométhylate*, $\text{B} \cdot \text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}^2\text{O}$, aig. jaunes déc. sans fondre; *iodobenzylate*, f. à 126° ; *iodacétyle*, $\text{C}^{28}\text{H}^{27}\text{N}^5\text{O} \cdot \text{I} \cdot \text{C}^2\text{H}_3\text{O}$, f. à 116° . — Le *phényl-1-méthyl-3-antipyrino-4-anilino-5-pyrazol* (IV) (*anti-anilopyrine* + AmCl , ou iodométhylate du bisphénylméthylpyrazolone-chloropyrazol + $2\text{C}^6\text{H}_5\text{NH}_2$ à $180-200^\circ$), crist. dans l'alc. en lamelles blanches f. à 210° , sol. dans CHCl_3 , insol. dans H^2O , l'éther, C^6H_6 ; *chloroplatinate* ($\text{C}^{27}\text{H}^{25}\text{N}^5\text{O} \cdot \text{HCl}$) $_3\text{PtCl}_4$, se déc. sans fondre à temp. élevé. Le *phényl-1-méthyl-3-antipyrino-4-méthylanilino-5-pyrazol*, ou *antipseudo-anilopyrine*, obtenu en chauffant dans le vide l'iodométhylate de l'anti-anilopyrine, crist. dans l'alcool et f. à 101° ; *chloroplatinate* ($\text{C}^{28}\text{H}^{27}\text{N}^5\text{O} \cdot \text{HCl}$) $_3\text{PtCl}_4 + 4\text{H}^2\text{O}$, aig. jaune

rougeâtre se décomp. sans fondre. Le *phényl-1-méthyl-3-antipyrino-4-acétylanilo-5-pyrazol*, f. à 238°. — L'*anti-iminopyrine* (NH à la place de N-C⁶H⁵ dans III) crist. dans l'alcool en lamelles f. à 259-260°; *chloroplatinate* C²²H²³N⁵O.2HCl.PtCl⁴+H²O, prismes se décomp. sans fondre. — Le *phényl-1-méthyl-3-antipyrino-4-amino-5-pyrazol*, crist. dans l'éther acétique en aig. blanches f. à 220°; *dérivé acétylé*, C²³H²²N⁵O², f. à 237°.



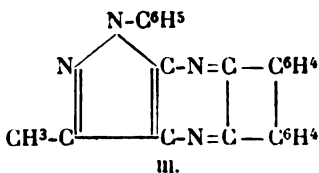
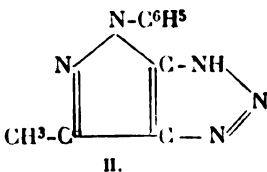
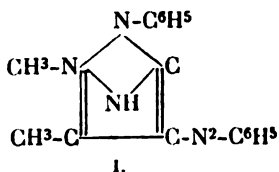
Le *bis-phényl-1-méthyl-3-chloro-5-pyrazol* (V) (20 gr. bis-phénylméthylpyrazolone-5 + 30 gr. POCl³, 12 heures à 170°), crist. dans l'alc. en lamelles f. à 160°; *iodométhylate*, B.2CH³I + 3H²O, f. à 205°; *chlorométhylate* C²⁰H¹⁶N⁴Cl².2CH³Cl + H²O, f. à 225°. — La *bis-thiopyrine* (VI) (iodométhylate précédent + KSH) forme des crist. blancs f. à 237°, sol. dans l'alcool et CHCl³, peu sol. dans H²O; *chloroplatinate* C²²H²²N⁴S².2HCl.PtCl⁴+4H²O, aig. se déc. sans fondre; *iodométhylate* C²²H²²N⁴S².2CH³I, crist. dans un mélange d'alcool et d'éther en prismes f. à 234°; crist. avec 2H²O, il f. à 154°; *chlorobenzylate* C³⁶H³²N⁴S²O²Cl², f. à 194°; *tétrabromure* C²²H²²N⁴S²Br⁴, f. à 133°; le tétrachlorure crist. difficilement et est très déliquescent. Le *trioxyde de la bis-thiopyrine* C²²H²²N⁴S²O⁶ (Cl + sol. aq. de bis-thiopyrine) se décomp. sans fondre à temp. élevée. La *bis-pseudothiopyrine* (iodométhylate de la bis-thiopyrine chauffé à 200° dans le vide) crist. dans l'alcool dilué et f. à 124°. — La *bis-anilopyrine* C³⁴H³²N⁶ (chlorure de bis-antipyrine + 4C⁶H⁵NH², 6 heures à 110°), crist. dans l'alcool en aig. jaune clair f. à 207°, sol. dans CHCl³, C⁶H⁶, insol. dans l'éther; *chloroplatinate* C³⁴H³²N⁶.2HCl.PtCl⁴+4H²O, crist. jaunes décomp. sans fondre; *chloraure* C³⁴H³²N⁶.2(HCl.AuCl³), aig. rouges f. à 218°; *iodhydrate*, C³⁴H³²N⁶.2HI, f. à 328°; *picrate*, f. à 214°; *iodométhylate*, C³⁴H³²N⁶.2CH³I + 2H²O, f. à 120°. Le *bis-*

phényl-1-méthyl-3-méthylanilino-5-pyrazol, ou *pseudobisanilopyrine*, crist. dans l'alcool et f. à 108°. Le *bis-phényl-1-méthyl-3-anilino-5-pyrazol* (chlorure de bis-anilopyrine + $4\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ à 180-200°) crist. dans l'ac. acét. en aig. blanches f. à 315°. — La *bis-iminopyrine* (chlorure de bisantipyryne + ammoniaque à 25 0/0, 6 heures à 130-140°) crist. dans l'alcool en lamelles blanches f. à 250° (décomp.) ; *iodhydrate* $\text{C}^{22}\text{H}^{24}\text{N}^6 \cdot 2\text{HI}$, f. à 280° ; *picrate*, f. à 204° ; *dérivé benzène-sulfonique* $\text{C}^{22}\text{H}^{22}\text{N}^6(\text{SO}^2\text{C}^6\text{H}^5)^2$, f. à 198°. — Le *bis-phényl-1-méthyl-3-amino-5-pyrazol* n'a pu être purifié ; son *dérivé acétylé*, crist. en aig. qui se ramollissent à 250° et f. à 272°.

P. CARRÉ.

Sur les *phényl-1-méthyl-3-benzène-azo-4-alcoyl-5-aminopyrazols*, et sur le *phényl-1-méthyl-3-diamino-4.5-pyrazol* ; A. MICHAELIS et H. KLOPSTOCK (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 354, p. 102-115 ; 5.1907). — Les amines et la pipéridine réagissent sur les chloropyrazols plus facilement que l'ammoniaque ; NH^3 réagit plus facilement sur les iodopyrazols que sur les chloropyrazols.

Le *phényl-1-méthyl-3-benzène-azo-4-amino-5-pyrazol* (*phényl-1-méthyl-3-benzène-azo-4-chloro-5-pyrazol* + NH^3 alcool, 12 heures à 200-210°) crist. dans l'alc. et f. à 140° ; *chlorhydrate* $\text{C}^{16}\text{H}^{15}\text{N}^5\text{HCl}$, aig. rouges f. à 170° ; *chloroplatinate* $(\text{C}^{16}\text{H}^{15}\text{N}^5\text{HCl})^2\text{PtCl}^4$, décomp. à 199° ; *iodométhylate* $\text{C}^{16}\text{H}^{15}\text{N}^5 \cdot \text{CH}^3\text{I}$, f. à 225° ; *chlorométhylate*, f. à 126°. — La *benzène-azo-4-iminopyrine* (I) (*chlorométhylate*



précédent + KOH) crist. dans CHCl^3 en lamelles jaune rouge, f. à 161° ; *chloroplatinate* $(\text{C}^{17}\text{H}^{17}\text{N}^5 \cdot \text{HCl})^2\text{PtCl}^4$, f. à 225° ; *chloromercurate* $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{N}^5\text{Cl} \cdot \text{HgCl}^2$, f. à 201°. — Le *phényl-1-méthyl-3-benzène-azo-4-éthylamino-5-pyrazol* crist. dans la ligroïne et f. à 51° ; *chlorh.* $\text{C}^{18}\text{H}^{19}\text{N}^5 \cdot \text{HCl}$, f. à 99° ; *chloroplatin.* $(\text{C}^{18}\text{H}^{19}\text{N}^5 \cdot \text{HCl})^2\text{PtCl}^4$, f. à 184° ; *iodométhylate* $\text{C}^{18}\text{H}^{19}\text{N}^5 \cdot \text{CH}^3\text{I}$, f. à 218°. L'*éthylimino-*

pyrine (NC^2H^5 à la place de NH dans I) n'a pas cristallisé; son *chloroplatinate* ($\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{N}^5\text{Cl}$) $_2\text{PtCl}_4$, f. à 212° . — Le *phényl-1-méthyl-3-benzène-azo-4-diéthylamino-5-pyrazol* crist. dans la ligroïne et f. à 82° . — Le *phényl-1-méthyl-3-benzène-azo-4-pipérido-5-pyrazol* (chloropyrazol + pipéridine et un peu d'alcool, à $130-140^\circ$) crist. dans l'alcool en aig. rouges f. à 112° ; *chlorhydrate* $\text{C}^{21}\text{H}^{23}\text{N}^3.\text{HCl}$, f. à 142 ; *iodométhylate*, aig. rouges. — Le *phényl-1-méthyl-3-diamino-4.5-pyrazol* (réduction du phénylméthylbenzène-azo-aminopyrazol, ou mieux de l'ac. benzène-azo-sulfonique correspondant f. à 255° , par SnCl^2) crist. dans la ligroïne en aig. f. à 119° , sol. dans les solvants usuels; *chlorhydrate*, $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{N}^4.2\text{HCl}$, crist. dans l'éther en aig. blanches. — Le *phényl-1-méthyl-3-azimino-4.5-pyrazol* (II) (solution acétique de la diamine précédente additionnée à 0° de NO^2Na , puis portée à l'ébullition) crist. dans le xylène en aig. jaunes f. à 190° avec déc. — Le *phényl-1-méthyl-3-phénanthrazino-4.5-pyrazol* (III) (diamine + phénanthrène-quinone) crist. dans l'ac. acét. en aig. jaunes f. à 265° . Le *phényl-1-méthyl-3-diacétylamino-4.5-pyrazol* crist. dans CHCl^3 en crist. blancs f. à 233° . Le *phényl-1-méthyl-3-amino-4-pipérido-5-pyrazol* (réduction du phénylméthylbenzène-azo-pipéridopyrazol par SnCl^2) crist. dans l'eau ou dans la ligroïne et f. à 87° ; les sels cristallisent difficilement; *dérivé acétylé* $\text{C}^{17}\text{H}^{22}\text{ON}^4$, crist. dans l'alcool en aig. blanches f. à 171° ; *dérivé benzoyle*, crist. dans l'alcool et f. à 208° .

P. CARRÉ.

Les constituants de l'huile essentielle de muscade; F. B. POWER et A. H. SALWAY (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 2037-2058; 12.1907). — Les auteurs ont expérimenté sur une huile provenant de la distillation de la muscade de Ceylan de bonne qualité qui donnait un rendement de 6,94 0/0 et possédait les constantes suivantes : $d_{15/15^\circ} = 0,8690$; $[\alpha]_D = +38,4$; indice d'acide = 0,81; indice d'éthérification = 3,15. Un examen plus complet des constituants oxygénés de l'huile a été fait sur un produit, dénommé huile lourde de muscade, dans lequel les terpènes ont été presque complètement enlevés et qui présentait les constantes : $d_{20/20^\circ} = 1,102$; $[\alpha]_D = +1,17$; indice de saponification = 6,10.

On a trouvé que l'huile essentielle de muscade contenait les substances suivantes :

Eugénol et iso-eugénol.....	0,2 0/0
d-Pinène et d-camphène.....	80,0
Dipentène.....	8,0

<i>d</i> -Linalol, <i>d</i> -bornéol, <i>l</i> -terpinéol, géraniol.....	6,0 0/0
Un nouvel alcool donnant par oxydation une dicétone $C^8H^{14}O^2$	très petite quantité
Une aldéhyde ressemblant au citral, mais donnant un dérivé de l'acide β -naphthocinchoninique fondant à 248°..	traces
Safrol.....	0,6
Myristicine $C^{11}H^{12}O^3$	4,0
Acide myristique libre.....	0,3
Acide myristique sous forme d'éthers.....	très petite quantité
Acides formique, acétique, butyrique, caprylique, et un nouvel acide monocarbonique $C^{13}H^{18}O^3$, tous sous forme d'éthers	petite quantité

Les recherches ont aussi montré que la portion de l'huile de muscade jusqu'ici désignée sous le nom de « myristicol » est un mélange d'alcools, dans lequel le terpinéol paraît être le principal constituant.

A. HÉBERT.

Contribution à l'étude des lichens ; Wilhelm ZOPF (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 352, p. 1-44 ; 1.1907). — 1° *Ramalina subfarinacea*. — Ce lichen renferme 1/3 0/0 d'acide *d*-usninique (f. à 196°, $\alpha_D^{17} = +492^\circ,5$) à côté de 3 à 3 1/2 0/0 d'acide salazinique $C^{19}H^{14}O^{10}$, aig. qui commencent à se colorer vers 220-230° et deviennent brun foncé vers 270° ; son dérivé acétylé $C^{21}H^{16}O^{11}$, f. à 206-207° ; son poids moléculaire a été vérifié par cryoscopie de la solution benzénique, ce qui montre que la formule $C^{30}H^{24}O^{16}$, attribuée par Hesse à l'acide salazinique, est inexacte. L'acide salazinique est transformé par les alcalis en acide salazininique, poudre amorphe qui brunit vers 240°. — 2° *Ramalina scopulorum*. — Il a été retiré de ce lichen, de l'acide *d*-usninique et de l'acide scopularique $C^{19}H^{16}O^9$, aig. qui se colorent vers 245°, fondent vers 260° avec dégagement gazeux et donnent une coloration violette avec une solution alcoolique de $FeCl^3$; dérivé mono-acétylé $C^{21}H^{18}O^{10}$, f. à 235-236° (ce dernier a été obtenu par une ébullition de 10 cc. d'anhydride acétique avec 0^{sr},3 d'acide scopularique pendant 3/4 d'heure ; avec 0^{sr},4 d'acide et une ébullition de 1/2 heure seulement, on obtient deux substances différentes qui fondent respectivement à 245° et à 175°). — 3° *Ramalina kullensis*. — Renferme environ 1 0/00 d'acide *d* usninique avec 2 0/0 d'acide kullenlisique, $C^{23}H^{18}O^{12}$, qui charbonne vers 260° ; donne avec $FeCl^3$ une coloration rouge qui devient verte par addition de HCl. — 4° Le *Ramalina minuscula*, n'a fourni que de l'acide *d*-usninique. —

5° Le *Ramalina Landrænsis*, a donné 1/2 0/0 d'acide *d*-usninique et 1 0/00 environ de *landrænsine*, lamelles rhombiques, insol. dans les alcalis. — 6° *Ramalina obtusata*. — Renferme très peu d'acide usninique, à côté de l'acide *obtusatique* (aig. f. à 191°) et de l'acide *ramalinellique* (aig. f. à 160°). — 7° *Cladonia simbriata* (L.) *var. simplex*. — Suivant leur origine, ces variétés de lichens peuvent renfermer ou non de l'acide *atranorique*; 1 0/0 d'acide *fumaroprotocétrarique*, et 1/2 0/0 au moins d'acide *simbriatique*, aig. f. à 99-98°. — 8° *Cladonia simbriata* (L.) *var. cornutoradiata*. Renferme seulement de l'acide *fumaroprotocétrarique* et non de l'acide *protocétrarique*, comme l'avait indiqué Hesse; cette différence tient sans doute à ce que le premier de ces acides se dédouble avec la plus grande facilité en acides *fumarique* et *protocétrarique*. — 9° *Cladonia pityrea*, *var. cladomorpha*. — Renferme seulement de l'acide *fumaroprotocétrarique*. — 10° *Cladonia squamosa var. denticollis*. Renferme seulement de l'acide *squamatique*, f. à 215° (décomp.). — 11° *Cladina silvatica* (L.) *var. condensata*. — Renferme de l'acide *l*-usninique, ce qui l'éloigne du *cladina alpestris*. — 12° *Cladonia verticillata var. subcervicornis*. — Renferme environ 1 0/0 d'acide *fumaroprotocétrarique*, et une très faible quantité d'acide *atranorique* et de *cervicornine*. — 13° *Cladonia chlorophaea*. — Renferme de l'acide *fumaroprotocétrarique* et de l'acide *chlorophéique*, f. à 169° (décomp.). — 14° Le *Cladonia gracilis var. chordalis*, renferme seulement de l'acide *fumaroprotocétrarique*. — 15° Le *Cladonia crispata var. graciliscens*, a fourni de l'acide *squamatique*, ainsi que le *Cladonia squamosa var. multibrachiata*. — 16° *Hypogymnia farinacea*. — Renferme environ 1/2 0/0 d'acide *atranorique*, et 4 1/2 0/0 d'acide *farinacinique* $C^{26}H^{32}O^8$, aig. f. à 202-203°; dérivé acétylé, f. à 156-157°. Cet acide *farinacinique* est identique, d'après l'auteur, à l'acide *physodique* de Hesse.

P. CARRÉ.

Recherches sur la chlorophylle; R. WILLSTAETTER (Lieb. Ann. Chem., t. 354, p. 205-258; 6.1907). — *De l'action des acides et des alcalis sur la chlorophylle* (en collaboration avec F. HOCHE-
DER). — L'action première des acides sur la chlorophylle est d'en éliminer le Mg, et celle des alcalis, d'en séparer par saponification l'alcool $C^{20}H^{40}O$. L'auteur propose, pour les dérivés de la chlorophylle la nomenclature suivante: la terminaison *phylline* désigne les produits renfermant encore du Mg et qui résultent de l'hydrolyse alcaline (*chlorophylline*, *glaucohylline*, *rhodophylline*); la terminaison *phytine* désigne les produits qui résultent de l'hydro-

lyse par les acides; le premier de ces produits de transformation est la *phaeophytine*; le mot *phytochromine* désigne le noyau azoté coloré de la chlorophylle (la *phytochlorine* et la *phytorhodine* sont des dérivés de la phytochromine); le mot *phytol* désigne les alcools non saturés, et le mot *phytane* désigne le noyau carboné hypothétique correspondant.

La *phaeophytine* est à rapprocher de la *phylloxanthine* et du *chlorophyllane*. C'est un éther; elle fournit différentes substances acides dont il a été retiré antérieurement diverses *phytochlorines* et *phytorhodines*, et un alcool unique, le *phytol* $C^{20}H^{40}O$. La formule probable de la *phaeophytine* est $C^{50}H^{70}O^5N^4$ ou $C^{54}H^{72}O^5N^4$, ou $C^{56}H^{76}O^5N^4$.

Il semble que la chlorophylle ne soit pas une substance unique, mais qu'il existe toute une classe de composés formés par l'union des *phytochromines* avec le *phytol* et Mg. — Le *phytol* se range, par sa vitesse d'éthérification, dans la classe des alcools primaires.

1° *Phaeophytine*. — Pour préparer la *phaeophytine* on traite l'extract alcoolique de la chlorophylle par l'acide oxalique (2^{gr},5 d'acide par kgr de plante) à froid; il se produit un ppté qu'on purifie par dissolution dans $CHCl^3$ et pptation à l'alcool. La *phaeophytine pure*, retirée de l'herbe renferme : C, 75.57; H, 8.4; N, 6.4 et fond vers 133-138°; elle est très sol. dans $CHCl^3$ et C^6H^6 , assez sol. dans l'acétone, peu sol. dans l'éther. Elle se dissout entièrement dans SO^4H^2 concentré; par dilution, il se ppte une poudre brun bleuâtre; sa solution éthérée donne une coloration bleue avec NO^3H concentré. Avec les sels de fer, elle donne une coloration bleu verdâtre, rouge par transparence; avec l'acétate de Zn, elle donne aussi une coloration bleu verdâtre; avec l'acétate de Cu, elle donne une coloration verte.

La *phaeophytine* retirée des orties est plus riche en azote et moins riche en *phytol*; elle se ramollit à 165° et f. à 190°; les autres propriétés sont analogues à celles de la préparation précédente. Les *phaeophytines* retirées d'autres plantes (feuilles de platanes, aiguilles de pins, algues vertes) sont très voisines des précédentes.

2° *Produits azotés du dédoublement de la phaeophytine*. — L'hydrolyse de la *phaeophytine* par les acides concentrés ou par les bases fournit des *phytochlorines* et des *phytorhodines* qui peuvent être séparées en profitant de leurs différences de basicité. — La *phytochlorine e*, $C^{30}H^{32}O^4N^4$ (de l'herbe), peut s'extraire de sa solution éthérée par HCl à 3 0/0, et en faible quantité par HCl à 2 0/0; elle crist. dans l'alcool en lamelles vert clair, non f. à 300°,

très sol. dans l'alcool, peu sol. dans l'éther, plus sol. dans l'éther aqueux, insol. dans C^6H^6 ; après dessiccation elle ne se dissout plus que dans un acide à 12-15 0/0; elle donne avec l'ac. acét. une coloration d'un bleu violet foncé et avec l'acétate de Cu une coloration verte. La *phytorhodine g*, $C^{30}H^{32}O^6N^4$ (de l'herbe), s'extrait de sa solution étherée par HCl à 9-11 0/0; un acide à 6 0/0 n'en extrait que des traces; elle crist. dans l'éther en prismes rhombiques presque noirs qui se ramollissent vers 250° ; après cristallisation elle est insol. dans l'éther et $CHCl^3$, presque insol. dans C^6H^6 ; sol. dans l'alcool, l'acétone, l'ac. acét., elle ne se dissout plus que dans un acide à 17-20 0/0, mais, au contraire de la phytochlorine *e*, elle reprend sa basicité première après dilution et extraction à l'éther. — La *phytochlorine f*, $C^{31}H^{32}O^4N^4$ (des algues vertes), s'extrait par HCl à 12 0/0; elle crist. en lamelles foncées, vertes par transparence, qui se ramollissent vers $265-275^\circ$ en se décomp., sol. dans l'acétone, peu sol. dans l'éther et l'alcool, insol. dans C^6H^6 ; après dessiccation elle ne se dissout plus que dans un acide à 17-20 0/0, mais reprend sa basicité par dilution. La *phytorhodine h* (des algues) s'extrait par HCl à 5-7 0/0; elle crist. dans l'éther en lamelles microscopiques d'un noir bleuâtre.

3° *Alcool de la phaeophytine*. — La saponification de la phaeophytine retirée de diverses plantes fournit sensiblement la même quantité (27,7 0/0 environ) de *phytol*, $C^{30}H^{40}O$. Le phytol, dist. sous une pression de quelques dixièmes de mm., se décompose partiellement; il dist. sans décomposition à 145° sous 0,03 à 0,04 mm., sous la forme d'une huile incolore, miscible avec les solvants organiques; $D_4^0 = 0,864$; il est inactif. Il réduit le MnO^4K , et fixe 1,05 mol. de Br. — *Dérivé sodé*, $C^{30}H^{39}ONa$, insol. dans l'éther. — *Phényluréthane* $CO(NHC^6H^5)(OC^{30}H^{39})$, f. à $25^\circ, 8-28^\circ, 8$; *naphtyluréthane* $CO(NHC^{10}H^7)(OC^{30}H^{39})$, f. à $23^\circ, 5-29^\circ, 5$. — Oxydé par CrO^3 , il fournit le composé, $C^{30}H^{38}O^2$, huile épaisse; avec une quantité plus grande de CrO^3 , il se forme une substance de formule probable, $C^{30}H^{34}O^2$. Le phytol fixe l'acide iodhydrique à froid pour donner un iodure qui, réduit par la poudre de Zn, fournit le *phytène* $C^{30}H^{40}$, huile incolore assez mobile, dist. à $167-168^\circ$ sous 7^{mm},5, $106^\circ, 5-108^\circ$ sous 0,04 à 0^{mm},05, $D_4^0 = 0,817$, peu sol. dans les alcools méthyl. et éthyl. et dans l'ac. acét., facilement sol. dans $CHCl^3$, l'acétone et l'éther de pétrole. Il fixe une molécule de Br. Le résidu de la distillation du phytol est une huile épaisse difficilement sol. dans CH^4O , dont l'analyse correspond à $C^{40}H^{70}O$ ou $C^{40}H^{74}O$; sous une pression de 1 mm. il se forme l'*aldéhyde du phytol* (?) $C^{30}H^{38}O$, qui donne une *oxime* huileuse; sous une pres-

sion de 22 mm. (vide de la trompe à eau), il se forme du *phytadiène*, $C^{20}H^{38}$, dist. à 185-188° sous 22 mm.

P. CARRÉ.

La « *cheiroline* », un alcaloïde sulfuré ; Ph. WAGNER (*Chem. Zeit.*, t. 32, p. 76 ; 1908). — On peut extraire du *cheirantus cheiri* un alcaloïde bien cristallisé, fondant à 46-48° et répondant à la formule $C^{19}H^{16}N^3O^7S^2$. Il agit sur l'organisme d'une façon analogue à la quinine. On arrive à le désulfurer par ébullition avec de l'oxyde de mercure, et l'on obtient alors un nouveau corps que l'auteur appelle « *cheirol* ».

ED. BAUER.

Les composés alcoylés de l'or ; W. J. POPE et Ch. S. GIBSON (*Chem. Soc.*, t. 91, p. 2061-2066 ; 12.1907). — Le bromure aurique réagit énergiquement avec le bromure d'éthylmagnésium en solution étherée et donne le *bromure diéthylaurique* $(C^2H^5)^2AuBr$. Ce corps est soluble dans les solvants organiques, insoluble dans l'eau et cristallise en grandes aiguilles incolores fusibles à 58° en se décomposant légèrement ; un chauffage rapide détermine une décomposition explosive vers 70°. L'odeur de ce composé se rapproche de celle du bromocamphre ; il se volatilise par chauffage dans le vide. Il est plus attaqué par les agents chimiques que l'iodure triméthylplatiniq. $(CH^3)^3PtI$; notamment il donne facilement des produits cristallisés par traitement à l'ammoniaque et à l'acide nitrique.

Les auteurs ont préparé aussi le *dibromure mono-éthylaurique* $(C^2H^5)AuBr^2$ et le *bromure aminodiéthylaurique* $(C^2H^5)^2AuBr.NH^3$.

A. HÉBERT.

CHIMIE ANALYTIQUE

Préparation d'une solution normale d'acide chlorhydrique au moyen d'acide chlorhydrique gazeux ; REBENSTORFF (*Chem. Zeit.*, t. 32, p. 99 ; 1908). — L'auteur indique un appareil très pratique pouvant servir à préparer rapidement des solutions titrées d'acide chlorhydrique en calculant l'acide dissous par l'augmentation du poids du ballon après la dissolution du gaz.

ED. BAUER.

Dosage du minium ; F. SACHER (*Chem. Zeit.*, t. 32, p. 62 ; 1908). — L'auteur expose les différentes méthodes en usage et trouve que la réduction du peroxyde de plomb se fait le plus facilement avec de l'aldéhyde formique.

ED. BAUER.

Dosages de trace de ruthénium dans les alliages de platine ; N. A. ORLOW (*Chem. Zeit.*, t. 32, p. 77 ; 1908). — Description d'une méthode pouvant déceler jusqu'à 0.01 gr. de Ru.

ED. BAUER.

Analyse du silicium du commerce. Séparation du silicium de la silice ; Fr. LIMMER (*Chem. Zeit.*, t. 32, p. 42 ; 1908). — On sépare le silicium de la silice en le volatilisant dans un courant de chlore au rouge vif. Les échantillons de silicium du commerce ne contenaient pas moins de 20 0/0 de silice.

ED. BAUER.

Dosage du carbone dans le fer et l'acier ; Max ORTHEY (*Chem. Zeit.*, t. 32, p. 31 ; 1908). — Critique des méthodes existantes.

ED. BAUER.

Moyen de titrage rapide de l'acide carbonique libre dans les eaux minérales ; I. STRANSKY (*Chem. Zeit.*, t. 32, p. 100 ; 1908). — Au sortir de la source, on recouvre l'eau minérale à doser d'une légère couche d'éther, et l'on peut ainsi effectuer rapidement des titrages très précis.

ED. BAUER.

Dosage du manganèse dans les eaux potables ; Edmond ERNYEL (*Chem. Zeit.*, t. 32, p. 41 ; 1908). — L'auteur critique les différentes méthodes existantes et préconise une méthode consistant à transformer le manganèse à l'aide de persulfate de potasse en permanganate que l'on titre ensuite iodométriquement.

ED. BAUER.

Dosage quantitatif de l'acétone ; Gunnar HEIKEL (*Chem. Zeit.*, t. 32, p. 75 ; 1908). — Description et critique des méthodes existantes.

E. BAUER.

Dosage du tannin dans les vins blancs ; KOEBNER (*Chem. Zeit.*, t. 32, p. 77 ; 1908). — Description d'une méthode colorimétrique donnant de bons résultats.

ED. BAUER.

CHIMIE INDUSTRIELLE

Sur le grillage des pyrites et déchets de pyrites renfermant du cuivre en vue de le transformer en sulfate ; RICHARD (*Chem. Zeit.*, t. 32, p. 5 ; 1908). — L'auteur montre que le grillage se fait d'une façon bien plus parfaite avec des grains de pyrites ne dépassant pas 1/2 mm. Il préconise une méthode et un appareil permettant de sulfater les pyrites directement au sortir des fours, — par conséquent sans perte de chaleur, — l'addition de l'acide sulfurique des chambres de plomb se faisant au préalable dans le four même.

ED. BAUER.

Une réaction chimique des ferrosiliciums riches en silicium ; Joh. HAAS (*Chem. Zeit.*, t. 32, p. 8 ; 1908). — Le ferrosilicium, si résistant à tous les agents chimiques, se dissout facilement dans le fluorure double de cuivre et d'ammoniaque que l'on trouve actuellement dans le commerce (Kahlbaum). Dans cette réaction, il se dépose du cuivre spongieux avec dégagement gazeux (probablement de l'acide hydrofluosilicique).

L'auteur espère que cette réaction pourra servir à doser, d'une façon pratique, le carbone et le phosphore dans les ferrosiliciums.

ED. BAUER.

La chimie des matières alimentaires pendant les années 1906 et 1907 ; G. FENDLER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 721-732 ; 769-777 ; 4.1908). — Résumé des travaux parus sur ce sujet, trop long pour être reproduit.

P. CARRÉ.

APPAREILS

Histoire de l'invention du réfrigérant de Liebig ; Max SPETER (*Chem. Zeit.*, t. 32, p. 3 ; 1908). — L'auteur a trouvé que le principe du réfrigérant de Liebig (le courant d'eau allant en sens opposé au courant de la vapeur à condenser) a été appliqué bien avant Liebig, vers 1775, par un Français resté anonyme.

ED. BAUER.

Les appareils historiques du musée de Munich; M. SPETER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 625-632; 4.1908). — Dans ce mémoire, on trouvera la description de : l'appareil à combustion de Liebig; du réfrigérant de Weigel; du photomètre de Bunsen et Roscoe; de l'appareil de Hittorf pour la mesure de la vitesse de migration des ions; de l'osmomètre de Pfeffer; du four électrique à résistance de Borchers; et de l'appareil de Borchers pour la production électrolytique industrielle du calcium. P. CARRÉ.

Brûleur pour analyses spectrales; W. THORNER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 673-677; 4.1908). — L'auteur ajoute à la virole qui sert au réglage de l'arrivée d'air du bec Bunsen, un ajutage qui permet de faire arriver de l'air chargé de la solution pulvérisée du sel à étudier. Ces appareils sont construits par la maison C. Gerhardt de Bonn. P. CARRÉ.

Remplacement des robinets par des matières poreuses dans les expériences sur les gaz; A. STOCK (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4956-4959; 28.12.1907). — Voir K. Prytz (*Wiedem. Ann. Phys.*, 4^e série, t. 48, p. 617). L'auteur utilise, pour remplacer les robinets, ce fait qu'une cloison poreuse est très perméable aux gaz, mais imperméable au mercure, au moins sous de faibles pressions. Au lieu de la terre cuite ordinaire employée par Prytz, il fait usage d'un mélange cuit d'argile, de silicate de sodium et de gomme, ou même de fort papier à filtre (pour de très faibles pressions). Ces diaphragmes interceptent parfaitement le passage d'un gaz lorsqu'ils sont recouverts de mercure et laissent passer le gaz dès qu'ils sont émergés. De là des dispositions plus commodes que celles de Prytz : on en trouvera le détail et le dessin dans le mémoire original. L. BOURGEOIS.

Une soufflerie à jet d'eau de construction simple; S. M. REVINGTON et J. G. RANKIN (*Chem. News*, t. 96, p. 259-260; 11.1907)

Nouvel exsiccateur pour dessécher les gaz; M. I. KOUSNET-SOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 453-454; 1906, fasc. 2). — Voir la description et le dessin dans le mémoire original.

A. CORVISY.

CHIMIE GÉNÉRALE

Problème de l'affinité chimique ; W. D. BANCROFT (*Chemistry*, t. 12, n° 2, p. 75-137 ; 2.1908). — Discussion critique des diverses théories concernant l'affinité chimique (Berzélius, Faraday, Nernst, Abegg), qui conduit l'auteur aux conclusions suivantes.

Les actions chimiques et électrolytiques sont identiques lorsqu'elles sont examinées dans les mêmes conditions. L'électrolyse en dissolutions non conductrices peut être expliquée avec le couple zinc-cuivre, avec les amalgames de sodium et d'aluminium, avec la poudre de zinc, etc., par la production chimique d'ions, au moyen de la lumière.

La théorie de Nernst des composés non-polaires, dans le cas de l'hydrogène, du chlore et des composés du carbone, ne s'accorde pas avec sa théorie des agents oxydants et réducteurs. Il semble évident qu'on devra revenir à l'application générale de la théorie dualistique de Berzélius et de la théorie de Faraday relative à l'affinité chimique et à l'électricité, ces théories pouvant être modifiées. Nous n'avons pas de théorie définie relative aux conditions dans lesquelles se font les changements de polarité ; il est possible que la théorie de Nernst sur la nature chimique de l'électricité puisse être développée et aider à résoudre la question de la polarité réversible.

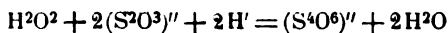
O. BOUDOUARD.

La non-miscibilité et la loi des masses ; W. D. BANCROFT (*Chemistry*, t. 12, n° 1, p. 30-35 ; 1.1908). — L'auteur étudie les deux cas suivants : 1° deux liquides A et B non miscibles, chacun d'eux étant miscible en toutes proportions avec le composé A B (cas de l'hydrate de chloral, du chloral et de l'eau au-dessus du point de fusion de l'hydrate de chloral) ; 2° deux composés A D et B C non miscibles, chacun d'eux étant miscible en toutes proportions avec les composés A B et C D (éthérification). La loi simple de l'action de masse ne s'applique pas à l'étude de l'équilibre chimique obtenu dans chaque cas où la phase liquide contient deux substances plus ou moins complètement non miscibles.

O. BOUDOUARD.

Cinétique et catalyse de la réaction hyposulfite-peroxyde d'hydrogène ; E. ABEL (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1239-1312 ; 30.11.1907). — Long mémoire impossible à résumer ici ; la principale

conclusion est que la réaction en milieu acide se passe d'après l'équation :



Cette réaction est bimoléculaire et sa vitesse est exprimée par :

$$\frac{dx}{dt} = K(\text{H}_2\text{O}^2 - x)(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - x)$$

A. WAHL.

Sur la catalyse; J. STIEGLITZ (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 743-746; 12.1907). — La théorie de la catalyse donnée par Acree (*Bull.* (4), t. 4, p. 746) avait déjà été émise par l'auteur en 1904 dans un ouvrage intitulé « Report Congress Arts and Sciences, St-Louis ».

P. CARRÉ.

Sur la dissociation au voisinage du point de congélation; H. C. JONES et J. N. PEARCE (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 683-743; 12.1907). — Les auteurs ont mesuré l'abaissement moléculaire du point de congélation et la conductibilité d'un certain nombre d'électrolytes (chlorures de Mg, Ca, Ba, Sr, Cu, Co; NaBr; azotates de Ba, Ca, Sr, Mg, Co, Ni, Cu; HCl, SO^4H^2 , NO^3H) en solutions 0,01 à 0,2 N. Nous renverrons au mémoire original pour les tableaux numériques de ces mesures. Les conclusions sont les suivantes :

L'abaissement moléculaire M du point de congélation passe par un minimum, quand la concentration augmente; l'abaissement moléculaire, déduit de la mesure de la conductibilité, décroît régulièrement quand la concentration augmente. La valeur de M, pour des quantités équimoléculaires de divers sels est proportionnelle au nombre de molécules d'eau de cristallisation de ces sels.

La quantité d'eau combinée à 1 molécule du sel est assez grande en solution diluée, c'est-à-dire lorsqu'il se trouve le plus d'ions dans la solution, puis elle décroît, pour devenir sensiblement constante à une plus grande concentration. L'hydratation d'un sel est fonction du cation et fonction inverse du volume atomique de ce dernier. Les cations qui possèdent la vitesse de migration la plus grande possèdent le pouvoir hydratant le plus faible. On peut dire que le pouvoir hydratant des ions est fonction de leurs poids atomiques.

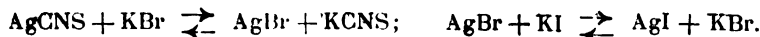
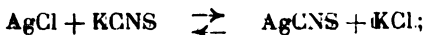
Dans tous les cas étudiés, le degré de dissociation d'une solution diluée, déduit de la mesure de la conductibilité, est moindre que celui déduit de l'abaissement du point de congélation, et la différence est d'autant plus grande que la solution est plus diluée. En

solution diluée, le frottement entre le solvant et les ions augmente, par suite d'une hydratation plus grande de ces derniers. Les résultats obtenus par les deux méthodes ne sont comparables que lorsque les sels cristallisent anhydres de leurs solutions et au voisinage du minimum de M.

P. CARRÉ.

Sur les déplacements catalytiques chez les éthers ; KREMAN (*Mon. f. Ch.*, t. 29, p. 23-45 ; 31.1.1908).

Solubilité relative des chlorure, bromure, iodure et sulfocyanate d'argent ; A. E. HILL (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 68-74 ; 1.1.1908). — Etude à 25° des systèmes de réactions suivants :



Résultats obtenus (la solubilité relative est apportée à AgCl pris comme unité) :

	Solub. relative.	Solub. absolue.
AgCl.....	1,00000	1,6-10 ⁻⁵ (en mol. gr. par litre)
AgCNS.....	0,07480	1,2-10 ⁻⁶ —
AgBr.....	0,05500	8,8-10 ⁻⁷ —
AgI.....	0,00077	1,2-10 ⁻⁸ —

O. BOUDOUARD.

Corrosion électrolytique des alliages cuivre-aluminium ; W. S. ROWLAND (*Chemistry*, t. 12, n° 8, p. 180-206 ; 3.1908). — D'après Curry, le diagramme d'équilibre des alliages cuivre-aluminium conduit à admettre l'existence de 4 solutions solides α , γ , ϵ et η et d'une combinaison définie CuAl^2 . L'auteur s'est proposé d'étudier la solubilité relative des différentes phases dans les sels de sodium les plus communs.

Les sels d'acides organiques, sauf le tartrate, dissolvent facilement α ; γ est très soluble dans le tartrate ; CuAl^2 et η sont pratiquement insolubles dans ces mêmes sels. Dans le tartrate et le sulfate, α est le plus soluble, puis ϵ et γ ; dans le chlorure, γ est légèrement plus soluble que ϵ . Les phases α , γ et ϵ sont pratiquement insolubles dans la soude ; CuAl^2 et η sont au contraire très solubles. Les bronzes ne se corrodent pas dans le carbonate de sodium.

Avec les sels d'acides organiques, les bronzes riches en aluminium ont une tendance à s'altérer et le phénomène est accompagné du dépôt d'une mince couche d'alumine.

Les phases qui ont la plus grande résistance à la corrosion sont malheureusement celles qui ont les propriétés physiques les plus mauvaises.

O. BOUDOUARD.

Courbes de décomposition de quelques nitrocelluloses américaines ; O. W. WILLCOX (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 271-281 ; 2.1908). — Expériences faites avec l'appareil d'Obermüller ; les essais ont été faits, soit à pression initiale croissante, soit à pression initiale constante, sur des décanitrocelluloses, à la température de 140°.

Dans les essais à pression initiale constante, les courbes donnant la vitesse d'augmentation de pression sont formées de lignes obliques et horizontales. Elles rappellent celles relatives à la déshydratation d'un sel hydraté comme $\text{SO}^4\text{Cu}.5\text{H}^2\text{O}$ qui peut être transformé en hydrates inférieurs, chacun ayant sa propre tension de vapeur. La stabilité de la cellulose étudiée sera d'autant plus grande que l'allure de la courbe en escalier sera plus marquée.

La courbe des pressions en mm. en fonction de la température, montre deux points anguleux très nets, l'un à 140°, l'autre à 146°.

O. BOUDOUARD.

Relation entre la compressibilité, la tension superficielle et les autres propriétés de la matière (note préliminaire) ; **T. W. RICHARDS** et **J. H. MATHEWS** (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 8-13 ; 1.1908). — Les auteurs ont étudié un certain nombre de substances organiques au point de vue de la compressibilité, du point d'ébullition, de la densité, de la tension superficielle, de la tension de vapeur, de la chaleur moléculaire de vaporisation. Les substances ayant une grande tension superficielle ont une petite compressibilité.

O. BOUDOUARD.

Pression osmotique ; J. E. TREVOR (*Chemistry*, t. 12, n° 3, p. 141-154 ; 3.1908). — Mémoire d'ordre théorique dans lequel l'auteur montre que l'équation de Porter établie par des méthodes compliquées est une conséquence immédiate des conditions de l'équilibre osmotique. L'auteur donne également des expressions relativement simples pour la vitesse de changement de la pression osmotique en fonction de la température à pression constante et de la composition de la solution, en fonction de la composition à pression constante et de la température de la solution ; les résultats obtenus sont comparés avec la théorie de van't'Hoff, et il est montré qu'à 0°, la chaleur de dilution et le volume spécifique cons-

tant du dissolvant sont des conditions suffisantes pour établir la proportionalité entre la pression osmotique et la température absolue.

O. BOUDOUARD.

Hydrate de fer colloïdal; V. A. DOUMANSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 595-598; 1906, fasc. 3). — Considérant la sol. colloïdale de $\text{Fe}(\text{OH})^3$ comme une émulsion de petites vésicules dont l'enveloppe est constituée par le colloïde et dont l'intérieur est rempli d'une solution, ou même d'eau, l'auteur explique la précipitation produite par un sel ou un électrolyte par la rupture de l'équilibre osmotique.

Mais si les parois des vésicules sont perméables pour le sel ajouté, il n'y aura pas précipitation. Aussi l'auteur a-t-il pu obtenir des sol. colloïdales de $\text{Fe}(\text{OH})^3$ en présence de $\text{Ba}(\text{NO}_3)^2$, KCl , KNO_3 , même avec des concentrations des sels dépassant plusieurs fois la conc. limite à laquelle le colloïde se précipite. D'une façon générale, il dissout l'acétate de Fe dans une sol. du sel et soumet le mélange à la dialyse en mettant dans le vase extérieur une sol. du même sel et de même concentration.

A. CORVISY.

Chaleurs de vaporisation des hydracides liquides; P. H. ELLIOTT et D. Mc INTOSH (*Chemistry*, t. 12, n° 3, p. 163-166; 3.1908). — Sauf pour l'acide iodhydrique, il y a parfait accord entre les nombres calculés par la formule de Clapeyron et ceux déterminés par l'expérience :

	Calculé.	Trouvé.
HCl.....	$14,0 \times 10^{10}$ ergs.	$14,9 \times 10^{10}$ ergs.
HBr.....	$17,4 \times 10^{10}$ —	$17,3 \times 10^{10}$ —
HI.....	$20,7 \times 10^{10}$ —	$18,8 \times 10^{10}$ —
H ² S.....	$19,3 \times 10^{10}$ —	$19,8 \times 10^{10}$ —

O. BOUDOUARD.

Chaleur de formation des composés à oxygène tétravalent; D. Mc INTOSH (*Chemistry*, t. 12, n° 3, p. 166-170; 3.1908). — L'auteur étudie les composés d'addition $\text{CH}_3.\text{OH}.\text{HBr}$, $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}.\text{HBr}$ et $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}.\text{HBr}$; leurs propriétés sont tellement différentes des combinaisons moléculaires, telles que les sels hydratés, que M. Mc Intosh considère la chaleur développée dans la réaction comme due à la formation de composés dans lesquels l'oxygène fonctionne comme élément tétravalent.

O. BOUDOUARD.

Pile à peroxyde d'hydrogène ; H. T. BARNES et G. W. SHEARER (*Chemistry*, t. 12, n° 3, p. 155-162 ; 3.1908). — L'aluminium et le magnésium ont été employés comme électrodes ; des essais comparatifs ont été faits avec ou sans addition d'eau oxygénée ; l'influence de la température a de même été étudiée. L'eau oxygénée a pour effet de produire une élévation très notable de la force électromotrice, et c'est à la formation de ce composé sur les électrodes qu'il faut attribuer les résultats déjà obtenus antérieurement : on avait en effet observé des forces électromotrices anormales entre le magnésium et l'aluminium immergés dans de l'eau contenant de l'oxygène libre.

O. BOUDOUARD.

Relations entre les procédés de la galvanoplastie et l'analyse électrolytique ; W. D. BANCROFT (*Chemistry*, t. 12, n° 1, p. 36-46 ; 1.1908). — L'auteur se propose de montrer jusqu'à quelles limites les résultats de la pratique industrielle s'accordent avec les données théoriques ; il arrive aux conclusions suivantes :

1° Les bains de cyanure et de sulfate sont employés à la fois pour le cuivrage et l'analyse ; l'oxalate acide d'ammonium et le phosphate acide le sont seulement pour l'analyse, mais ils pourraient être utilisés pour le cuivrage. Le cyanure peut être employé en analyse par suite de l'oxydation électrolytique du cyanure à l'anode de platine ;

2° Les bains de cyanure sont employés à la fois pour l'argenture et l'analyse ; le nitrate n'est utilisé qu'en analyse ; à moins de prendre une grande densité de courant ou d'ajouter un colloïde, l'argent déposé est en effet trop grossièrement cristallin ;

3° Les bains de cyanure et de sulfocyanate sont employés à la fois pour la dorure et l'analyse ; les solutions de ferrocyanure et de sulfure de sodium ne sont employées qu'en analyse ;

4° Le nickel peut être dosé en solution ammoniacale de sulfate ou de phosphate ou en présence de cyanure ou d'oxalate d'ammonium. Le nickelage s'effectue seulement en solution de sulfate ; la solution de phosphate pourrait probablement être employée ;

5° Il n'y a pas de relation entre l'étamage et l'analyse électrolytique de l'étain : l'étamage se fait en solution alcaline et l'analyse en solution d'oxalate ou de sulfure d'ammonium. Mais il est probable que les méthodes pourraient être employées indifféremment dans l'un ou l'autre cas ;

6° Le zincage est effectué dans des solutions de cyanure, de sulfate, de zincate et de chlorure ; l'analyse n'emploie que les trois premiers sels. Le zinc est aussi déterminé électrolytiquement dans

une solution d'oxalate, qui pourrait probablement servir dans le zincage ;

6° En analyse, on ne peut pas employer les solutions de chlorures, à cause du chlore, de l'acide hypochloreux ou des hypochlorites. Sauf pour le cuivre, les difficultés disparaissent cependant si l'on emploie un dépolarisant comme le toluène, le xylène ou l'argent ;

8° De nombreuses recherches expérimentales sont encore nécessaires pour que nous comprenions tous les problèmes concernant les procédés de la galvanoplastie et de l'analyse électrolytique, mais les principes généraux semblent cependant être bien établis.

O. BOUDOUARD.

Courbes de décomposition du chlorure de lithium dans la pyridine et dans l'acétone ; influence de l'eau ; H. E. PATTEN et W. R. MOTT (*Chemistry*, t. 12, n° 2, p. 49-74 ; 2.1908). — Le lithium peut être déposé d'une solution anhydre saturée de chlorure de lithium dans la pyridine ou l'acétone sur une cathode de platine poli, avec une densité de courant de 0,001 amp. par cc. et à la température de 25°. La tension de polarisation due au dépôt de lithium est + 2,60 volts, aussi bien dans la pyridine que dans l'acétone, quoique la chaleur de dissolution soit équivalente à 0,254 volt pour l'acétone et à 0,613 volt pour la pyridine (celle dans l'eau étant 0,371 volt). Une petite quantité d'eau dans la pyridine conduit à la formation d'une couche isolante sur la cathode et nuit au passage du courant.

Les auteurs ont déterminé la conductibilité électrique spécifique du chlorure de lithium dans la pyridine et l'acétone. La conductibilité de la solution pyridique est augmentée considérablement par une petite quantité d'eau ; avec l'acétone, l'augmentation est beaucoup plus petite, et la conductibilité peut être très diminuée par suite de la formation de deux phases liquides, la phase riche en eau possédant le pourcentage le plus élevé en chlorure de lithium.

Dans les solutions pyridiques, le rendement en lithium est de 23,3 0/0 avec une densité de courant de 0,1 amp. par cc. ; dans les solutions acétoniques, 38,5 0/0 avec une densité de courant de 0,001 amp. par cc. ; dans les solutions amyliques, 44,8 0/0 avec une densité de courant de 0,0012 amp. par cc.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE MINÉRALE

Choix de la valeur la plus probable pour un poids atomique : poids atomique de l'hydrogène ; W. A. NOYES (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 4-8 ; 1.1908). — La révision de la table complète des poids atomiques étant à prévoir dans un avenir prochain par suite de la précision de plus en plus grande des méthodes de mesures employées, l'auteur discute les conditions qui devront présider au choix d'un poids atomique donné, notamment au point de vue de la réduction des observations. En particulier, après avoir donné les poids atomiques de l'hydrogène obtenus par divers expérimentateurs depuis 1821 à nos jours, M. Noyes indique comme poids atomique de l'hydrogène le nombre 1,00775.

O. BOUDOUARD.

Poids atomique du chlore ; W. A. NOYES et H. C. P. WEBER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 13-29 ; 1.1908). — Description des méthodes employées et discussion des résultats obtenus.

L'hydrogène pris comme base, on a $\text{Cl} = 35,183$; l'oxygène pris comme base, on a $\text{Cl} = 35,457$ et $\text{Ag} = 107,88$.

O. BOUDOUARD.

Décomposition catalytique de l'eau oxygénée sous de fortes pressions d'oxygène ; E. B. SPEAR (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 195-209 ; 2.1908). — Il résulte des expériences de l'auteur que la décomposition catalytique de l'eau oxygénée par des solutions colloïdales de platine, de palladium, d'indium, d'or et d'argent n'est pas sensiblement affectée si l'on accroît la pression de l'oxygène au-dessus de la masse liquide, cette pression de variant de 1 à 200 atmosphères.

O. BOUDOUARD.

Oxydation de l'hydrazine (II) ; A. W. BROWNE et F. F. SHETTERLY (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 53-63 ; 1.1908). — Si en présence d'acide sulfurique, on fait agir du chlorate ou du bromate de potassium sur le sulfate d'hydrazine, l'hydrazine est complètement oxydée en azote et eau. Il y a une réaction secondaire avec formation d'acide azothydrique et d'ammoniaque : ClO^3K donne 22,44 0/0 N^3H et 48,76 0/0 NH^3 ; BrO^3K donne 6,68 0/0 N^3H et 9,77 0/0 NH^3 ; rien avec IO^3K .

L'action des halogènes libres ne donne que très peu ou point d'acide azothydrique (maximum avec Cl, rien avec I).

En présence d'acide sulfurique et de sulfate d'argent, ClO^3K donne 13,32 0/0 N^3H et 16,96 NH^3 ; BrO^3K , 11,65 0/0 N^3H et 27,42 0/0 NH^3 ; IO^3K , 11,16 0/0 N^3H et 16,16 NH^3 . L'influence du sel d'argent varie directement avec le poids atomique de l'halogène.

O. BOUDOUARD.

Addition à mon mémoire « sur le phosphore de Hittorf » ;
A. STOCK (*D. ch. G.*, t. 41, p. 764; 7.3.1908). — Ce mémoire a été publié, *ibid.*, p. 250. L'auteur a pu constater avec M. F. von Wolff, que le phosphore rouge est optiquement biaxe.

L. BOURGEOIS.

Sur les composés sulfophosphorés (II) ; sur le pentasulfure de phosphore ; **A. STOCK** et **W. SCHARFENBERG** (*D. ch. G.*, t. 41, p. 558-564; 22.2.1908). — Voir le premier mémoire (Stock et Thiele, *Bull.* (3), t. 36, p. 708). Aujourd'hui, les auteurs décrivent (avec figure) un appareil formé d'un ballon dans lequel on peut sublimer du P^2S^5 placé dans un petit récipient à double paroi parcouru par un courant électrique pour élever la T ; on peut opérer soit à la pression ordinaire, soit dans le vide. Dans ces conditions, on voit que P^2S^5 commence à distiller dès son p. de fusion ; la plus grande partie de ce qui distille est formée de P^2S^5 inaltéré, fus. à 276° ; il se fait peu d'autres sulfures fus. à $255-280^\circ$. La décomposition très faible sous la pression ordinaire est prononcée sous pression réduite ou encore lorsqu'on opère dans un courant de CO^2 , ce qui est du reste confirmé par les mesures de densité de vapeur. Le sulfure à p. de fus. bas, obtenu antérieurement par Stock et Thiele était sans doute un mélange d'autres sulfures à composition globale P^2S^5 . Le P^2S^5 du commerce est aussi un mélange. On n'obtient pas davantage de vrai P^2S^5 en chauffant les éléments au sein de CS^2 en présence d'un peu d'iode. Le procédé Kékulé (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 90, p. 309) fusion du soufre avec le phosphore rouge, fournit au contraire P^2S^5 à la condition de prendre un excès de soufre (10 0/0 en plus de ce qu'il faut pour faire P^2S^5) ; on chauffe au sein de CO^2 , jusqu'à ce que la réaction se déclare, et on ajoute le restant du mélange par petites portions, sans qu'il soit nécessaire de chauffer. On a une masse fondue, qui, après refroidissement, est épuisée par CS^2 .

L. BOURGEOIS.

Sur les composés sulfophosphorés (III) ; densités de vapeur des composés P^2S^5 et P^4S^3 ; A. STOCK et H. von BEZOLD (*D. ch. G.*, t. 41, p. 657-660 ; 7.3.1908). — Pour la préparation de P^2S^5 , voir le mémoire précédent ; P^4S^3 a été obtenu par fusion des quantités voulues de soufre et de phosphore rouge en tube scellé, à 180° , puis recristallisation dans CS_2 ; aiguilles fus. à 106° ; de même P^4S^7 par fusion de 2 at. de phosphore rouge avec 3 at. de soufre, etc., crist. peu sol. dans CS_2 , fus. à 303° . On a pris la D de vapeur au sein de l'azote par la méthode V. Meyer ; dans l'original, figure de certains détails de l'appareil et des courbes obtenues en fonction de la T. On trouve que les trois sulfures se dissolvent dès leurs p. d'ébullition, cela d'autant plus que la T s'élève ; ce qui se traduit par des D toujours inférieures à la D théorique et décroissantes jusqu'à 1000° , limite des expériences.

L. BOURGEOIS.

Sur le groupe du phosphore et de l'arsenic ; réponse à MM. A. Stock et H. Erdmann ; G. LINCK (*D. ch. G.*, t. 41, p. 822-823 ; 21.3.1908). — Article de polémique : le mémoire visé se trouve *ibid.*, p. 250.

L. BOURGEOIS.

Sur la dissociation des silicates fondus (I) ; C. DÖLTER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1313-1382 ; 30.12.1907).

Poids spécifiques des iodures alcalins et alcalino-terreux ; G. P. BAXTER et F. N. BRINK (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 46-53 ; 1.1908). — Ces déterminations présentent des difficultés dues à la dessiccation des substances et à l'existence d'eau-mère entre les cristaux : les auteurs ont alors fondu les sels dans une atmosphère d'azote. Résultats obtenus : NaI, 3.665 ; KI, 3.115 ; RbI, 3.488 ; CsI, 4.510 ; CaI_2 , 3.956 ; SrI_2 , 4.549 ; BaI_2 , 5.150.

O. BOUDOUARD.

Réaction entre la chaux et le soufre ; R. W. THATCHER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 63-68 ; 1.1908). — La chaux et le soufre, en présence ou non d'oxygène, donnent de très nombreux composés sur lesquels l'attention est de nouveau attirée par suite de l'emploi très répandu en Amérique d'insecticides à base de chaux et de soufre. De nombreuses recettes ont déjà été indiquées.

L'auteur cherche à établir les réactions possibles entre la chaux et le soufre ; la difficulté réside surtout dans l'absence de procédés analytiques convenables se rapportant aux divers sulfures de calcium.

O. BOUDOUARD.

Constitution des sels organiques de glucinium (série grasse); sur quelques orthosels de glucinium et d'autres éléments; B. GLASSMANN (partie expérimentale en collaboration avec **A. NOVICKY**) (*D. ch. G.*, t. 41, p. 33-38; 18.1.1908). — Description de nombreux sels obtenus par neutralisation de solutions acides aqueuses par le carbonate de glucinium, et concentration des solutions dans le vide sur l'acide sulfurique. Ces sels sont insolubles dans le benzène et le chloroforme.

Sels étudiés : lactate, glycolate, trichloracétate, éthylglycolate, phénylglycolate, salicylate, chloropropionate, cyanacétate, chlor- et bromacétates, monobromopropionate de glucinium ; acétates de bismuthyle, de zirconyle ; tartrate de zirconyle ; acétate de glucinium ; etc.

Le glucinium ne donne pas seulement des sels du type $\text{Gl}^4\text{Ac}^6\text{O}$, mais aussi des sels de formule $\text{Gl}^2\text{Ac}^2\text{O}$ avec les acides gras oxygénés et halogénés.

O. BOUDOUARD.

Quelques nouveaux composés de l'indium; F. C. MATHERS et C. G. SCHLUEDERBERG (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 211-215; 2.1908). — Description de la préparation et des propriétés de quelques sels d'indium : perchlorate $(\text{ClO}^3)^3\text{In}, 8\text{H}^2\text{O}$ — iodate $(\text{IO}^3)^3\text{In}$ — séléniate $(\text{SeO}^4)^3\text{In}^2, 10\text{H}^2\text{O}$ — séléniate double de césium $(\text{SeO}^4)^3\text{InCs}, 12\text{H}^2\text{O}$.

O. BOUDOUARD.

Bromates des terres rares ; nouvelle méthode de séparation des terres yttriques; C. JAMES (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 182-187; 2.1908). — Les terres yttriques, sous forme de bromates, se séparent dans l'ordre suivant : samarium, terbium, yttrium, dysprosium, holmium, erbium, thulium et ytterbium. Cet ordre est le même que celui des solubilités des oxalates dans l'oxalate d'ammoniaque ; il diffère de l'ordre de solubilité des éthylsulfates. La méthode des bromates et celle des éthylsulfates pourront être employées simultanément, spécialement pour séparer l'yttrium du dysprosium et de l'holmium, et peut-être pour séparer le thulium de l'ytterbium..

L'auteur opère actuellement des fractionnements sur plusieurs kilogrammes d'oxydes.

O. BOUDOUARD.

Sur les fluorures de gadolinium, de néodyme et de praseodyme; J. POPOVICI (*D. ch. G.*, t. 41, p. 634-635; 7.3.1908). — Par pptation à l'aide de HF d'une sol. concentrée de sulfate de gadolinium, on obtient un ppté gélatineux qui, chauffé au B.-M.,

se rassemble en une poudre blanche grenue, insol. dans l'eau, un peu sol. dans HF à chaud : c'est le *fluorure de gadolinium* GdF^3 . On a de même le *fluorure de néodyme* NdF^3 , en poudre cristalline lilas, et le *fluorure de praséodyme*, sans doute PrF^3 , en crist. jaunâtres à reflets verdâtres.

L. BOURGEOIS.

Révision du poids atomique du plomb (note préliminaire; analyse du chlorure de plomb; G. P. BAXTER et J. H. WILSON (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 187-195; 2.1908). — Prenant O = 16, si le poids atomique de l'argent est 107,93, celui du plomb est 207,19. Le poids atomique de l'argent étant 107,88, celui du plomb est égal à 207,09.

O. BOUDOUARD

Système à trois composants $CuO-SO^3-H^2O$ à 25°; J. M. BELL et W. C. TABER (*Chemistry*, t. 12, n° 3, p. 171-179; 3.1908). — A la température des expériences, il n'y a pas de sulfate basique de cuivre défini, tous les sulfates basiques étant des solutions solides. Les solutions en contact avec ces sulfates contiennent de l'oxyde de cuivre et de l'anhydride sulfurique en quantités équivalentes; toutes ont une réaction légèrement acide. Les conditions de stabilité des sulfates hydratés sont les suivantes : $SO^4Cu, 5H^2O$ entre la tension de vapeur de l'eau et 8,5 mm.; $SO^4Cu, 3H^2O$ entre 8,5 mm. et 4,5 mm.; SO^4Cu, H^2O entre 4,5 mm. et une tension de vapeur très basse, probablement 0,1 mm.; SO^4Cu anhydre au-dessous de cette dernière tension de vapeur.

O. BOUDOUARD.

Sur les amalgames des métaux alcalins; G. Mc. PHAIL SMITH (*Am. Chem. Journ.*, t. 38, p. 671-683; 12.1907). — Etude des stabilités relatives des amalgames des métaux alcalins. Ces amalgames ont été préparés par l'électrolyse d'une solution de chlorure avec cathode de Hg. Leurs stabilités relatives ont été déterminées par la vitesse de leur décomposition, à l'air, par l'eau, par l'ammoniaque, et par leur action sur la solution des chlorures des autres métaux alcalins. Les résultats obtenus montrent que la stabilité des amalgames des métaux alcalins croît dans l'ordre Li, K, Rb, Cs. L'amalgame de Li est le moins stable des amalgames alcalins. L'amalgame de Na est le plus stable; il s'écarte donc des précédents pour lesquels la stabilité croît avec le poids atomique. Lorsqu'on expose à l'air les amalgames de K, Cs et Rb, il se forme des peroxydes, car repris par l'eau, ils fournissent H^2O^2 ; tandis qu'il ne se forme pas de peroxyde dans le cas de Na. L'au-

teur a déjà montré (*Bull.* (4), t. 4, p. 771) qu'en présence de Hg, le déplacement des métaux alcalins et alcalino-terreux de leurs sels, par un autre métal alcalin ou alcalino-terreux, est réversible pour certaines paires de ces métaux. Il en est de même pour les métaux Cs, Na et Rb.

P. CARRÉ.

Quelques sels doubles et triples, formés par le nitrite de césium avec les nitrites d'Ag, des métaux alcalins et du Pb ; G. S. JAMIESON (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 614-619; 11.1907). — L'auteur décrit les sels doubles et triples suivants : *Nitrite de Cs et d'Ag* $(\text{NO}^2)^2\text{AgCs}$, aig. jaune citron, hémimorphes. — *Nitrites de Cs et de Ba* $(\text{NO}^2)^5\text{Ba}^2\text{Cs}$, prismes incol. ; $(\text{NO}^2)^4\text{BaCs}^2, \text{H}^2\text{O}$, aig. soyeuses. — *Nitrite de Cs et de Ca* $(\text{NO}^2)^4\text{CaCs}^2 + \text{H}^2\text{O}$, prismes microscop. incol. — *Nitrite de Cs et de Sr* $(\text{NO}^2)^3\text{SrCs} + \text{H}^2\text{O}$. — *Nitrite de Cs, Ag et Ba* $(\text{NO}^2)^6\text{AgBaCs}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$, prismes jaune orangé déc. par H^2O . — *Nitrite de Cs, Ag et Cr* $(\text{NO}^2)^6\text{AgSrCs}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$, prismes jaune citron, part. décomp. par l'eau. — *Nitrite de Cs et Pb* $(\text{NO}^2)^3\text{PbCs} + \text{H}^2\text{O}$, lamelles orangé clair. — *Nitrite de Cs, Pb et Ag* $(\text{NO}^2)^6\text{PbAgCs}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$, petits prismes jaune clair. — *Nitrite de K, Ag et Pb* $(\text{NO}^2)^6\text{AgPbK}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$, aig. jaunes.

P. CARRÉ.

Préparation de l'acide chloroplatinique par électrolyse du noir de platine ; H. C. P. WEBER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 29-31; 1.1908). — Le composé obtenu est exempt d'acide nitrique. Le noir de platine est obtenu à partir du chlorure réduit par le zinc ou mieux par un formiate alcalin ; au contact d'acide chlorhydrique, sous l'influence d'un courant électrique, il y a dissolution du métal. Sous 120 volts (courant continu) et 8 ampères, on dissout 64 gr. de platine en quatre heures et demie ; la quantité théorique pour 36 amp.-heures est 65 gr.

O. BOUDOUARD.

Sur le rhodium ; A. GUTBIER et A. HÜTTLINGER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 210-216; 8.2.1908). — *Chlororhodates*. Le sel de *potassium* $\text{RhCl}^3.2\text{KCl}, \text{H}^2\text{O}$ s'obtient en chauffant dans un courant de chlore un mélange de métal finement divisé avec 2 p. de KCl ; masse fondue rouge foncé ou poudre rouge clair, recristallisant dans l'eau acidulée par HCl en lamelles rouge foncé. On peut encore opérer par évaporation d'un mélange des deux chlorures. Le sel de *sodium* se prépare de même : $\text{RhCl}^3.3\text{NaCl}, 12\text{H}^2\text{O}$, masse rouge à poussière rose ; la sol. aqueuse pptée par l'alcool fournit une poudre crist. Sel d'*ammonium*, $\text{RhCl}^3.3\text{NH}^4\text{Cl}, \text{H}^2\text{O}$, crist.

rouge foncé, par addition d'une sol. concentrée de NH_4Cl à une sol. de sel potassique dans HCl étendu. Sels de *césium* et de *rubidium*, $\text{RhCl}^3.2\text{CsCl}, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{RhCl}^3.2\text{RbCl}, \text{H}_2\text{O}$, pptés rose ou rouge garance. — *Bromorhodates*. Sel de *potassium*, se prépare comme le chlororhodate : on a $\text{RhBr}^3.2\text{KBr}$ en lamelles vert noirâtres, irrégulières, et une fois on a obtenu un hydrate à $12\text{H}_2\text{O}$ en lames rectangulaires. Le sel d'*ammonium* $\text{RhBr}^3.3\text{NH}_4\text{Br}$ ressemble au sel de *potassium*. Sels de *césium* et de *rubidium*, $\text{RhBr}^3.2\text{CsBr}$ et $\text{RhBr}^3.2\text{RbBr}$, pptés vert foncé.

L. BOURGEOIS.

CHIMIE ORGANIQUE

Action de la décharge électrique tranquille sur le méthane humide ; W. LÖB (*D. ch. G.*, t. 41, p. 87-90; 18.1.1908). — Il y a formation d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et de carbures éthyléniques dans la proportion de 1 à 2 0/0, d'hydrogène dans la proportion de 75 à 80 0/0, d'un mélange de méthane et d'éthane dans la proportion de 18 à 24 0/0. Il y a de plus formation d'une petite quantité d'acides de la série grasse.

O. BOUDOUARD.

Sur le déficit en carbone dans les produits de la condensation de l'éthylène et de l'acétylène ; M. Z. JOVITSCHITSCH (*Mon. f. Ch.*, t. 29, p. 1-5; 31.1.1908). — L'auteur a trouvé que les produits de condensation de l'éthylène et de l'acétylène sous l'influence de l'effluve, ne fournissent pas à l'analyse des nombres satisfaisants. On trouve un déficit en carbone pouvant atteindre 6 à 7 0/0 et même jusqu'à 22 0/0.

L'auteur croit pouvoir affirmer que l'on se trouve en présence d'une énigme scientifique du plus haut intérêt et admet qu'il s'est produit une transformation des éléments en un autre élément encore inconnu (?).

A. WAHL.

Sur les produits de condensation de l'éthylène et de l'acétylène sous l'influence de la décharge obscure ; M. Z. JOVITSCHITSCH (*Mon. f. Ch.*, t. 29, p. 5-15; 31.1.1908). — L'auteur se sert de l'ozoniseur de Berthelot légèrement modifié, auquel il

donne le nom de synthétiseur. L'éthylène donne un produit épais jaune rougeâtre, dont le poids moléculaire a été pris, — vraisemblablement sans purification préalable — par ébullioscopie dans l'alcool. Ce poids mol. trouvé (419.7) ainsi que le dosage d'hydrogène correspondent à $C^{30}H^{54}$. De l'action de l'acide nitrique qui fournit une masse amorphe d'abord visqueuse puis solide, renfermant de l'azote, l'auteur conclut que le carbure considéré est cyclique. Le produit de condensation de l'acétylène est solide, insoluble dans tous les dissolvants; sa formule correspond à $C^{30}H^{26}$; ce composé réagit avec Br et avec l'acide nitrique.

A. WAHL.

Action de l'acide azotique étendu sur les dérivés halogénés des hydrocarbures (III); M. I. KONOVALOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 607-618; 1906, fasc. 3). — La nitration du chlorure d'isobutyle a été effectuée comme il a été dit autrefois (*Bull.* (3), t. 34, p. 253), mais en chauffant vers 100; la réaction est accélérée, mais la quantité d'acide et de dérivés primaires et secondaires formés est plus considérable. Le produit de la réaction, après avoir été traité par KOH alcoolique, a été fractionné; la majeure portion passe à 181-183°; c'est le chloronitro-isobutane $(CH^3)_2C(NO^2).CH^2Cl$, liquide incolore; $d_0^{20} = 1,196$; $d_0^{19} = 1,1822$; $n_D^{19} = 1,44461$, d'où MR = 30,94 (théor. 30,91).

Ce corps est facilement réduit par Sn et HCl; il a fourni une assez grande quantité d'une base assez volatile non encore étudiée et un peu d'une base moins volatile passant entre des limites assez écartées; la portion 120-130° a assez exactement la comp. $(CH^3)_2C(NH^2).CH^2Cl$; $d_0^{18} = 0,9464$; $n_D^{18} = 1,42705$, d'où MR = 29,17 (théor. 29,21).

La portion des dérivés nitrés qui s'est dissoute dans KOH est formée d'un mélange des dérivés primaire et secondaire; la fraction 170-175° a la comp. $C^4H^8(NO^2)Cl$; $d_0^{20} = 1,1402$; $n_D^{20} = 1,44129$, d'où MR = 31,86 (théor. 30,91).

Il s'est encore formé d'autres produits non étudiés.

Le bromure d'isobutyle a été nitré dans les mêmes conditions; le dérivé tertiaire $(CH^3)_2C(NO^2)CH^2Br$ bout à 110°-115° sous 60 mm., $d_0^{18} = 1,5545$; $n_D^{18} = 1,47838$, d'où MR = 33,172 (théor. 33,879). La réduction donne un mélange de plusieurs bases.

Le chlorure d'iso-amyle $(CH^3)_2CH.CH^2.CH^2Cl$ a été nitré comme le précédent, mais il convient de chauffer jusqu'à 125°. Le dérivé tertiaire $(CH^3)_2C(NO^2)CH^2.CH^2Cl$ a les const. suivantes : Eb. 208-

204° sous 735 mm.; $d_0^0 = 1,1739$; $d_0^{20} = 1,1576$; $n_D^{20} = 1,45412$, d'où $MR = 35,450$ (théor. 35,442).

La réduction par Sn et HCl fumant se fait rapidement; on obtient des substances neutres et un mélange de plusieurs bases.

A. CORVISY.

Sur la métaldéhyde ; A. HANTZSCH et J. OCHSLIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4341-4344 ; 10.1907). — La métaldéhyde n'est pas un trimère de l'aldéhyde acétique, stéréoisomère de la paral-déhyde, mais un polymère d'un degré plus élevé. En effet, la cryoscopie de la solution de métaldéhyde dans le phénol, correspond à $(C^2H^4O)^4$; en solution dans le thymol on obtient $(C^2H^4O)^6$. La métaldéhyde doit donc être un polymère de la forme $(C^2H^4O)^{2n}$, qui se dépolymérise plus ou moins suivant la nature de son dissolvant. Les auteurs pensent que le métachloral et les polymères insolubles de la formaldéhyde doivent avoir des constitutions analogues $(CCl^3-CHO)^{2n}$ et $(CH^2O)^{2n}$, ce qui n'est pas exact dans le 2° cas tout au moins.

P. CARRÉ.

Mécanisme de la synthèse de l'éther acétylacétique (1); condensation de l'acétone avec l'éther oxalique; R. H. CLARK (*Chemistry*, t. 12, n° 1, p. 1-25; 1.1908). — D'après Claisen, la réaction découverte par Geuther est due non pas à l'action directe du sodium, mais à celle de l'éthylate de sodium qui donne un produit d'addition avec l'acétate d'éthyle, ce composé réagissant ensuite sur l'acétate d'éthyle pour former l'éther acétylacétique (*D. ch. G.*, 1885, t. 18, p. 3460). D'après Michaël, le fait que l'acétate d'éthyle *absolu*, débarrassé des dernières traces d'alcool, ne réagit pas du tout avec le sodium, le conduit à classer la réaction de formation de l'éther acétylacétique dans la catégorie des réactions nécessitant la présence d'une trace d'eau pour être possibles (*D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 709).

L'auteur s'est proposé d'appliquer les méthodes de la chimie physique pour élucider la question, et il décrit les résultats se rapportant à l'action de l'acétone sur l'oxalate d'éthyle. Dans son laboratoire se poursuivent actuellement des recherches sur la réaction entre les oxalates et l'acétate d'éthyle d'une part, entre l'acétate d'éthyle et l'acétophénone d'autre part. Dans de semblables travaux, il est nécessaire d'arrêter la réaction à volonté et de déterminer le changement survenu: M. Clark arrive au premier résultat en neutralisant l'éthylate de sodium, au second résultat en

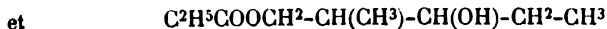
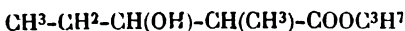
mesurant l'intensité de la couleur produite par addition de chlorure ferrique.

On trouvera au mémoire original de nombreux résultats numériques, ainsi que la description détaillée de la méthode de mesure employée. Les expériences montrent que les puissances des concentrations auxquelles la vitesse de condensation est proportionnelle dépendent du degré de dilution de l'alcool.

La discussion théorique du mécanisme de cette synthèse sera donnée lorsque les résultats expérimentaux relatifs aux autres réactions étudiées dans le laboratoire auront été publiés.

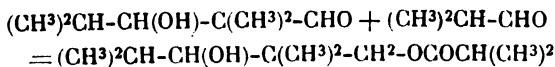
O. BOUDOUARD.

Action des alcoolates d'aluminium sur les aldéhydes ; nouveau mode de condensation des aldéhydes avec formation d'éthers-sels ; V. E. TICHITCHENKO et ses élèves (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 482-540 ; 1906, fasc. 3). — L'ald. propionique parfaitement desséchée et purifiée (73 gr.) fut traitée par le propylate d'Al (5 gr.). Au bout de deux mois, le produit, incolore mais un peu trouble, a été décanté et soumis à la distillation fractionnée. Une étude minutieuse de chaque fraction et du résidu a montré qu'il s'est formé : 1° du propionate de propyle ; 2° de l'aldol propionique ; 3° deux éthers



4° de la paraldéhyde propionique $(\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CHO})^3$, résultant de la comb. de l'ald. et de l'aldol propioniques ; 5° de l'alcool propylique. On n'a pas trouvé d'aldéhydes ni d'éthers de poids moléc. plus élevé ; cependant il est probable qu'on en aurait trouvé si l'on eût disposé d'une plus grande quantité de substance.

L'aldéhyde isobutyrique et l'isobutylate d'Al secs réagissent immédiatement avec grand dégagement de chaleur ; dès le lendemain, la réaction paraît terminée, mais les produits n'ont été étudiés qu'après trois mois ; on y a caractérisé : 1° l'isobutyrate d'isobutyle ; 2° l'aldol isobutyrique ; 3° l'alcool isobutylique ; 4° l'éther de l'octylène-glycol, formé par action de l'aldéhyde sur l'aldol :

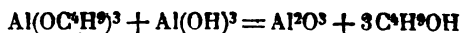


dont la formation s'expliquerait par l'action de l'eau sur l'alcoolate ; mais aucune des réactions précédentes ne fournit de l'eau. Il

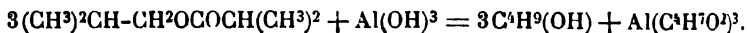
semble probable que lors de la distillation des produits, à une température qui a atteint 156°, l'alcoolate se soit décomposé :



et que $\text{Al}(\text{OH})^3$ ait pu réagir de deux façons :



ou bien



D'une façon générale, l'aldéhyde isovalérique et l'iso-amylate d'Al se comportent à peu près comme les précédents ; les produits de la réaction contiennent l'alcool iso-amyle, l'isovalérate d'iso-amyle, l'isovalérate du glycol décylénique $\text{C}^4\text{H}^9\text{COOC}^{10}\text{H}^{20}\text{OH}$, déjà obtenu par Rosinger, ainsi qu'une petite quantité du métamère. l'éther iso-amyle de l'oxy-acide $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}^3$ découvert par Rainer.

Action de l'éthylate d'aluminium sur l'aldéhyde œnanthylique (A. ALEXANDROF). — Le produit principal de la réaction est l'éther heptylique de l'ac. œnanthylique.

Action de l'éthylate d'aluminium sur l'aldéhyde α-bromo-isobutyrique (M. N. VICHNIAKOF). — A 43 gr. d'aldéhyde bromée, on a ajouté 100 gr. de benzène et 5 gr. de $\text{Al}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^3$; la réaction se fait à la températ. ord. Après évaporation du benzène et plusieurs distillations fractionnées, on obtient une portion, la plus abondante, bouillant à 114-117° sous 8^{mm},5 ; liquide incolore, lourd, épais, ne se solidifiant pas à - 20°, non volatil sans décomposition sous la pression ord., d'une odeur particulière, différente de celle de l'aldéhyde ; sa formule moléc. est $(\text{C}^4\text{H}^7\text{BrO})^3$. Ce corps doit être l'éther $(\text{CH}^3)^3\text{CBr}.\text{CH}^2\text{O}.\text{OC}.\text{CBr}(\text{CH}^3)^3$; il est décomposé par HBr en donnant $(\text{CH}^3)^3\text{CBr}.\text{CH}^2\text{Br}$ et $(\text{CH}^3)^3\text{CBr}.\text{COOH}$. Il est probablement mélangé d'un peu d'éther éthylique de l'acide $(\text{CH}^3)^3\text{CBr}.\text{COOH}$.

Action de l'éthylate d'aluminium sur l'aldéhyde métanitrobenzoïque (N. N. SOUMÉ). — A une sol. benzénique à 10 0,0 d'ald. métanitrobenzoïque, on a ajouté un peu de $\text{Al}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^3$. Le mélange, conservé dans l'obscurité et agité de temps à autre, dépose au bout de quelques jours des cristaux très petits qui, après recristallisation dans le benzène bouillant, fondent à 143-144° ; peu sol. dans les alcools méthylique, éthylique, isobutylique, iso-amyle, dans l'éther, l'acétone, l'ac. acétique ; assez sol. dans le benzène et le chloroforme bouillants. Leur formule est $(\text{C}^6\text{H}^4\text{NO}^2\text{CHO})^3$. Traité à l'état fondu par un courant de HBr sec, ce corps se décompose en $\text{C}^6\text{H}^4\text{NO}^2.\text{CH}^2\text{Br}$ et $\text{C}^6\text{H}^4\text{NO}^2.\text{COOH}$; c'est l'éther $\text{C}^6\text{H}^4\text{NO}^2.\text{CO}-\text{O}-\text{CH}^2-\text{C}^6\text{H}^4\text{NO}^2$.

Action de l'éthylate d'aluminium sur les aldéhydes ortho- et paranitrobenzoïques (M. Goujor). — La réaction avec ces aldéhydes se fait comme la précédente. Avec l'aldéhyde *ortho*, on a obtenu un composé crist. $(C^6H^4NO^2CHO)^2$, F. 104°-106°, mais on n'a pu encore en déterminer la constitution. Avec l'aldéhyde *para*, on a obtenu des cristaux jaune clair, sans odeur, F. 171-172°, de formule $(C^6H^4NO^2.CHO)^2$, se comportant avec HBr comme les précédents; ils sont peu sol. dans la plupart des dissolvants; ils constituent l'éther $C^6H^4NO^2.CO.O.CH^2.C^6H^4NO^2$.

Il résulte de ces nombreuses expériences que la condensation en éthers-sels dépend de la présence du groupe aldéhydique $-C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$, et que le radical uni à CHO n'a qu'une influence d'ordre quantitatif; si CHO est uni directement à CH^3 , CH^2 , CH, il se forme en même temps des aldols (quelquefois des aldéhydes non saturés) et des éthers-sels provenant de la condensation de l'aldol et de l'aldéhyde. Les éthers de l'acide formique, qui contiennent cependant le groupe CHO, les cétones, la paralaldéhyde, l'acétal, n'éprouvent pas cette condensation.

A. CORVISY.

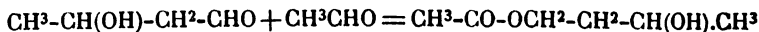
Action de l'amalgame de magnésium sur l'aldéhyde isobutyrique; V. E. TICHITCHENKO et G. N. GRIGORIEF (Journ. Soc. phys. chim. R., t. 38, p. 520-547; 1906, fasc. 3). — La réaction de l'amalgame de Mg sur l'ald. isobutyrique se fait avec production de chaleur et un très faible dégagement de gaz; après avoir abandonné le mélange pendant quelques jours à la températ. ord., on achève la réaction à 65°, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de bulles gazeuses. Avec 100 gr. d'aldéhyde, 4 gr. de Mg sous forme d'amalgame laissent encore un résidu inaltéré. Le produit huileux, traité par l'ac. acétique pour enlever Mg, puis neutralisé par CO^3K^2 et desséché sur SO^4Cu calciné, a été soumis à la distillation fractionnée, d'abord sous la pression ordinaire, puis sous la pression de 9 mm. La portion la plus abondante (116°-118° sous 9 mm.) répond à la formule $(C^4H^8O)^3$. Saponifiée par KOH en sol. méthylique, elle a fourni l'octylène-glycol de Fossek, $(CH^3)^2CH.CH(OH).C(CH^3)^2.CH^2OH$ et de l'acide isobutyrique, ainsi qu'un peu de l'oxy-acide $(CH^3)^2CH-CH(OH)-C(CH^3)^2COOH$, F. 92°. On a pu aussi mettre en évidence le triméthylcarbinol dans les produits de décomposition de cette portion; de plus, l'action de HBr fournit le bromure d'isobutyle. Donc, cette fraction est un mélange de deux éthers métamères: l'isobutyrate de l'octylène-

glycol $(\text{CH}^3)_2\text{CH}.\text{CO}.\text{OCH}^2.\text{C}(\text{CH}^3)_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{CH}^3)_2$ et l'éther $(\text{CH}^3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}(\text{CH}^3)_2.\text{CO}.\text{OCH}^2.\text{CH}(\text{CH}^3)_2$.

Une autre fraction (136°-140° sous 9 mm.) est formée principalement d'éther di-isobutyrique de l'octylène-glycol $\text{C}^{18}\text{H}^{30}\text{O}^4$. Les premières portions contiennent l'alcool isobutylique et l'isobutyrate d'isobutyle. Le résidu non volatil paraît contenir l'isobutyryne $(\text{CH}^3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{OC}^4\text{H}^7\text{O}).\text{C}(\text{CH}^3)_2.\text{COOC}^4\text{H}^9$. Les produits rappellent ceux de l'action de l'éthylate d'Al sur l'aldéhyde acétique; il est probable que dans l'action de l'amalgame de Mg sur l'aldéhyde acétique il se forme d'abord l'alcoolate $[(\text{CH}^3)_2\text{CH}.\text{CH}^2\text{O}]^2\text{Mg}$.

A. CORVISY.

Action de l'amalgame de magnésium sur l'aldéhyde acétique; V. E. TICHTCHEKO et M. P. VORONKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 547-551; 1906, fasc. 3). — Meunier a indiqué (voir *Bull.* (3), t. 27, p. 294 et 765) que par action de l'amalgame de Mg sur l'aldéhyde acétique, on obtient le dioxybutane $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}^3$, bouillant vers 185°. Ce résultat leur ayant paru surprenant, les auteurs ont répété les expériences de Meunier; la fraction qui passe de 101° à 196° est insignifiante; la majeure partie du produit passe à 200°-203°,8, mais elle ne contient pas de dioxybutane, et elle répond à la formule $(\text{C}^2\text{H}^4\text{O})^3$. Saturée de HBr et chauffée à 100° en tubes scellés, elle donne un bromure huileux $\text{C}^4\text{H}^8\text{Br}^2$, Eb. 174°-175°, qui est le bromure de méthyltriméthylène $\text{CH}^3.\text{CHBr}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Br}$, et de l'ac. acétique. Il en résulte que cette fraction est constituée par l'éther acétique du β -butyl-glycol $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{OCH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}^3$, obtenu aussi dans l'action de l'alcoolate de Al sur l'aldéhyde. Sa formation peut s'expliquer par la condensation de l'aldéhyde avec l'aldol formé

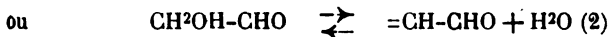
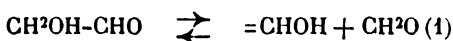


L'agent de condensation paraît être ici encore l'alcoolate de Mg, qui se formerait par action de l'amalgame de Mg sur l'aldéhyde.

La réaction de l'amalgame de Mg sur l'aldéhyde acétique est semblable à la réaction de Na et de Zn sur les aldéhydes acétique, valérique, isobutyrique et aussi de l'amalgame de Mg sur l'ald. isobutyrique. Dans les produits, on a constaté l'existence de l'aldol, de l'aldéhyde crotonique, de l'acétate du β -butyl-glycol, mais non celle du dioxybutane $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}^3$. Peut-être ce dernier se serait-il formé dans les expériences de Meunier à partir de l'aldéhyde humide, mais on ne l'a pas vérifié. A. CORVISY.

Sur la présence de la diérucine dans l'huile de colza; C. L. REIMER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 256-257; 1.1907). — D'après Stohmann et Kerl (*Muspratt* (3), p. 650; 1891) la diérucine se rencontre seulement dans l'huile de colza raffinée au moyen de SO^4H^2 . L'auteur indique que l'huile non raffinée renferme aussi de la diérucine qui provient d'une saponification partielle de la triérucine par l'eau, seule ou aidée de ferments. P. CARRÉ.

Action des oxydants sur les alcools, les aldéhydes et les acétones; W. DENIS (*Am. Chem. Journ.*, t. 38, p. 561-594; 11.1907). — L'oxydation de l'alcool, de l'aldéhyde acétique et de l'éther en liqueur neutre, par une solution normale de MnO^4K ne fournit que de l'acide acétique. En présence d'un excès de potasse, l'acide acétique est encore le produit principal de la réaction, mais il se forme aussi de l'acide oxalique et CO^2 , en quantités variables avec la concentration de l'alcali. Pour interpréter ces faits l'auteur admet qu'en solution alcaline, l'aldéhyde, premier terme de l'oxydation, est partiellement transformée en alcool vinylique $\text{CH}^2=\text{CHOH}$, lequel est oxydé par MnO^4K en aldéhyde glycolique $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CHO}$, qui peut se dissocier suivant

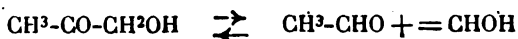


La partie dissociée suivant (1) fournit CO^2 par l'intermédiaire de l'acide formique, tandis que la partie dissociée suivant (2) fournit du glyoxal puis de l'acide oxalique.

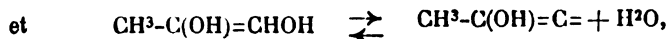
L'oxydation de l'acétone en liqueur neutre fournit des quantités équimoléculaires de CO^2 et d'acide acétique; la solution aqueuse de l'acétone ne renferme donc pas la forme énolique. La présence de l'iso-acétone dans la sol. alcaline est démontrée par sa transformation quantitative en dérivé mercurique $[\text{CH}^3-\text{C}(=\text{CH}^2)\text{O}]^2\text{Hg}$, sa transformation en l'alcool cétonique $(\text{CH}^3)^2=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CH}^3$ et par son oxydation en CO^2 et acide oxalique avec formation intermédiaire d'acétol.

L'acétol, oxydé en liqueur neutre, fournit de l'acide acétique et CO^2 ; en présence d'alcali il donne CO^2 et de l'acide oxalique; l'auteur montre que l'oxydation en liqueur alcaline doit se faire par l'intermédiaire des acides pyruvique, oxypyruvique et mésoxalique. — L'acétol traité par l'oxyde d'argent, en liqueur neutre ou alcaline fournit des quantités équimoléculaires d'acide acétique et

d'acide formique ; il doit donc se trouver dissocié suivant

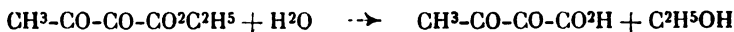


L'oxyde mercurique n'oxyde pas l'acétol en liqueur neutre ; en liqueur alcaline, il se forme de l'acide lactique, avec de faibles quantités d'acides formique et acétique en proportions équimoléculaires ; dans ce cas, l'acétol se trouve donc dissocié suivant



car l'acide lactique doit résulter de la transposition de l'aldéhyde pyruvique formée tout d'abord.

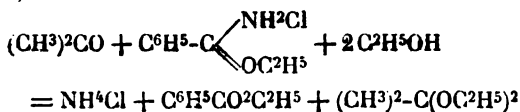
Le polymère de l'aldéhyde pyruvique, chauffé à 100°, fournit un peu d'acide lactique. — La solution aqueuse d'acide mésoxalique, chauffée à 100° fournit quantitativement de l'ac. glyoxylique et CO^2 ; avec la potasse concentrée, à 150°, il se forme les acides formique et oxalique. — Le dicétobutyrate d'éthyle se transforme rapidement en acide méthyltartronique par l'action du carbonate de K ou de la potasse. Chauffé à 63-65° avec de l'eau, le dicétobutyrate d'éthyle dégage CO^2 et fournit de l'aldéhyde pyruvique et des acides lactique et oxalique :



l'acide lactique devant se former par transposition de l'aldéhyde pyruvique (ou plutôt de son hydrate). Le dicétobutyrate d'éthyle, traité par l'oxyde d'argent en présence d'eau, fournit des quantités équimoléculaires d'acides oxalique et acétique ; en présence de soude il se forme les acides méthyltartronique, oxalique et acétique, avec de petites quantités d'acide formique et CO^2 . P. CARRÉ.

Sur la préparation de quelques ortho-éthers ; H. REITTER et Edgard HESS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3020-3025 ; 7.1907). — Les auteurs ont essayés de préparer les ortho-éthers d'acétone : 1° par décomposition de l'acide β -diéthoxybutyrique ; 2° par l'action de l'orthoformiate d'éthyle sur les acétones ; 3° par l'action sur l'acétone de l'orthoformiate d'éthyle à l'état naissant (alcool et chlorhydrate d'iminoformiate d'éthyle). Le 2° procédé ne fournit qu'un

faible rendement. Le 3°, déjà décrit par Claisen, est préférable. Afin d'éviter l'emploi de l'acide cyanhydrique dans la préparation de l'iminoformiate d'éthyle, les auteurs emploient l'un de ses homologues (le phénylorthoformiate d'éthyle, comme étant le moins cher).



L'ortho-éther de l'acétone ordinaire, qui distille à 114°, a été obtenu avec un rendement de 43 0/0. L'ortho-éther de la méthyl-éthylcétone $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C(OC}_2\text{H}_5)_2$ distille à 120° et à 68° sous 100 mm. L'ortho-éther de la diéthylcétone bout à 154° et à 49° sous 13 mm. L'ortho-éther de la dipropylcétone distille à 69-70° sous 12 mm.

Il a été aussi préparé l'ortho-acétate d'éthyle (alcool et chlorhydrate d'imino-acétate d'éthyle), liquide limpide, d'odeur agréable, distillant à 145-146° sous 748 mm. et à 41-42° sous 13 mm., et l'orthopropionate d'éthyle, distillant à 161° sous 766 mm. et à 54°, 9 sous 12 mm.

P. CARRÉ.

Sur l'élimination d'acide cyanhydrique chez les amides des acides α -bromés, avec formation d'aldéhydes ou de cétones ; G. MOSSLER (*Mon. f. Ch.*, t. 29, p. 69-83 ; 81.1 1908). — On emploie en médecine sous le nom de Neuronal un hypnotique constitué par l'amide de l'acide diéthylbromacétique. Un des caractères distinctifs de ce produit c'est de se dédoubler par ébull. avec les alcalis en diéthylcétone et acide cyanhydrique. L'auteur a généralisé cette réaction et a trouvé que tous les acides α bromés sauf le premier d'entre eux, l'acide bromacétique, réagissent de la même manière.

L' α bromopropionamide traitée par KOH se dédouble ainsi :



On chauffe l'amide avec KOH à 40 0/0 en faisant passer un courant de vapeur d'eau : dans le distillat on a caractérisé l'aldéhyde acétique par des réact. réductrices, son odeur et sa transf. en acide acétique par oxydation. L' α -bromobutyramide norm. traitée par KOH alcool à 20 0/0 a donné de la propionaldéhyde caractérisée par son oxime éb. 131°.

L' α -bromo-isobutyramide dans ces conditions fournit de l'acétone caract. par son oxime éb. 135° et f. à 60°. L'acide α -bromo-isovalé-

rique a donné l'aldéhyde isobutyrique ; l'amide diéthylbromacétique a donné de la diéthylcétone, et l' α -bromophénylacétamide donne de l'ald. benzoïque.

Les rendements obtenus dans ces réactions montrent que dans le cas des acides α -bromés possédant l'atome de Br uni au carbone tertiaire, la cétone se forme en quantité à peu près théorique (93 0/0 d'acétone, 97 0/0 de diéthylcétone avec la potasse alcool.). Si le Br est fixé à un carbone secondaire, il se fait de l'aldéhyde avec un rendement moindre (40 0/0 d'acétaldéhyde, 60 0/0 d'ald. propionique, 75 d'aldéhyde isobutyrique, 77 d'aldéhyde benzoïque). Ces chiffres représentent le 0/0 de la quantité théorique estimée d'après le dosage de l'acide cyanhydrique formé. A. WAHL.

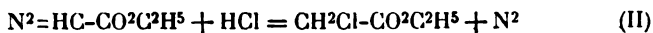
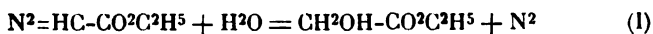
Sur la leucine de la caséine ; F. HECKEL (*Mon. f. Ch.*, t. 29, p. 15-22 ; 31.1.1908). — Skraup et Witt ont obtenu par l'action de l'hypobromite sur la caséine, de l'acide valérique normal. S'il est vraisemblable que l'acide valérique provient de l'oxydation de l'acide aminé correspondant, on doit supposer que la caséine contient une leucine normale à côté de la leucine ordinaire.

Les produits de l'hydrolyse de la caséine extraits par agitation avec un mélange d'alcool et d'éther sont évaporés à sec et éthérifiées par la méthode de Fischer. Les éthers distillés dans le vide sous 10-12 mm. sont séparés en plus. fractions : c'est la portion 80-115°, qui contient la leucine. Cette fraction est saponifiée par ébull. avec l'eau, concentrée et transf. en sel de cuivre par CuO. Il n'a pas été possible de séparer les divers sels par cristall. fractionnée ; le tout a été transf. en acides libres par H²S et les chlorhydrates soumis à une crist. fractionnée ; les chlorhydrates ainsi obtenus, quoique de solubilités différentes, ont la même composition ; ils sont transformés individuellement en sels de cuivre et ceux-ci ont été analysés. Ceux provenant des chlorhydrates le plus et le moins solubles ont la même composition, c'est celle du sel de Cu de la leucine. Les leucines régénérées de ces sels ont été oxydées par le permanganate et les acides ainsi obtenus caractérisés par les sels de calcium. On y a trouvé de l'acide valérique normal. A. WAHL.

Sur la leucine des vertèbres cervicales ; M. SAMEC (*Mon. f. Ch.*, t. 29, p. 55-59 ; 31.1.1908). — L'auteur a hydrolysé les vertèbres cervicales du bœuf, et les produits de l'hydrolyse, éthérifiés par la méthode de Fischer, ont fourni, après séparation et transformation en chlorhydrates des acides aminés, de la leucine. Celle-ci

oxydée par KMnO_4 a donné entre autres de l'acide valérique normal; il semble donc qu'ici, comme dans le cas de la leucine de la caséine, on ait affaire à un mélange de plusieurs leucines, parmi lesquelles celle corresp. à l'acide valérique normal. A. WAHL.

Etude cinétique de l'action des acides sur l'éther diazo-acétique en présence des sels neutres ; G. BREDIG et P. F. RIPLEY (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4015-4026 ; 10.1907). — La décomposition de l'éther diazo-acétique par les acides dilués peut se faire suivant (1) ou (2) :



La réaction (2) a lieu en proportion d'autant plus grande que la concentration des ions Cl est plus grande. L'expérience montre en effet que l'addition de chlorures (KCl , NaCl) à la solution, augmente la proportion de chloracétate d'éthyle formé, tandis que la proportion d'éther glycolique diminue. Il en est de même pour les acides sulfurique et azotique, avec cette différence que l'action des ions SO_4 est plus faible que celle des ions Cl, à concentration égale ; celle des ions NO_3 est moindre que celle des ions SO_4 . Pour les ions Cl, Br, I, l'activité croît dans l'ordre Cl, Br, I. P. CARRÉ.

Action de la semicarbazide sur les composés non saturés ; H. RUPE et E. HINTERLACH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4764-4770 ; 12.1907). — Les cétones non saturées, dans lesquelles la double liaison se trouve en α - β , peuvent fixer sur la double liaison une molécule de semicarbazide, pour former des *semicarbazino-semicarbazones*. Ces composés sont peu stables et se décomposent déjà par ébullition avec l'alcool ; les deux molécules de semicarbazide se retrouvent sous la forme d'hydrazodicarbonamide. Cette addition de semicarbazide ne se produit pas sur la double liaison des cétones cycliques. La semicarbazide réagit sur l'éther crotonique pour saponifier la fonction éther et fixer une molécule de semicarbazide sur la double liaison, en formant le composé $\text{CH}^3\text{-CH}(\text{NH-CO-NH-NH}^2)\text{-CH}^2\text{-CO-NH-NH-CO-NH}^2$. L'éther cinnamique ne fixe pas la semicarbazide sur la double liaison.

La *semicarbazino-semicarbazone de l'éthylidène-acétone*, $\text{CH}^3\text{-CH}(\text{NH-CO-NH-NH}^2)\text{-CH}^2\text{-C}(:\text{N-NH-CO-NH}^2)\text{-CH}^3$, crist. dans l'alcool absolu en aig. blanches fus. à 126° . — L'*iso-amyli-dène-acétone* (distillant à 72.73° sous 12 mm.) fournit une *semicarbazino-semicarbazone*, crist. en lamelles fus. à 157° . —

L'œnanthylidène-acétone $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}^5\text{-CH=CH-CO-CH}_3$, préparée par la condensation de l'œnanthol avec l'acétone, cristallisé en aig. fus. à 16-17°, dist. à 125-126° sous 12 mm. ; **semicarbazino-semicarbazone**, fus. à 156-157°. — La **semicarbazino-semicarbazone de l'éther éthylidène-acétylacétique** crist. en lamelles fus. à 168°. — L'éther crotonique réagit sur la semicarbazide pour former une très petite quantité de **semicarbazino-crotonate d'éthyle** $\text{CH}_3\text{-CH(NH-CO-NH-NH}_2\text{)-CH}_2\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, fus. à 127°, et en majeure partie le produit qui résulte de la saponification du précédent par une seconde molécule de semicarbazide ; ce dernier fond à 151°.

P. CARRÉ.

Sur les éthers des composés halogénés du magnésium (VI); **B. N. MENSCHOUTKINE** (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 554-579; 1906, fasc. 3). — En plus du diétherate, MgBr_2 forme avec l'oxyde d'éthyle le mono-étherate $\text{MgBr}_2\text{,C}_2\text{H}_{10}\text{O}$, cristallisé en longues aiguilles. Quand on traite Mg par Br en présence de l'éther, on obtient deux couches liquides; la couche inférieure refroidie fournit le diétherate; mais si l'on ajoute du benzène ou de la ligroïne secs, on obtient le mono-étherate. On obtient encore ce dernier en évaporant cette couche liquide à une température supérieure à 30°.

Le mono-étherate se dissout dans l'éther; sa solubilité diminue quand la température s'élève : à 0°, la solution saturée contient 49,1 0/0 de MgBr_2 , et à 158° seulement 41 0/0; à cette température, la sol. saturée se décompose en mono-étherate et une couche supérieure, qui contient 4,3 0/0 de MgBr_2 ; le système reste invariant tant que la couche inférieure n'est pas décomposée; la couche supérieure qui se forme retient aussi de moins en moins de MgBr_2 à mesure que la température augmente (0,13 0/0 env. de MgBr_2 à 170°).

La sol. saturée de mono-étherate dissout de l'éther et l'éther dissout aussi de cette sol. saturée; on a déterminé les compositions des deux dissolutions non miscibles depuis — 10° jusqu'à 158°, température où elles cessent d'exister et déposent du mono-étherate.

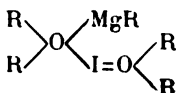
A. CORVISY.

Nouveaux complexes éthers des composés organomagnésiens; **N. TCHÉLINTSEF** (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 579-587; 1906, fasc. 3). — La composition des éthers des composés organo-magnésiens de Grignard est représentée d'une façon générale par la formule $\text{R.Mg.X, (C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{O}$, où R désigne un

radical alcoolique et X un halogène. Guidé par des considérations théoriques, l'auteur a pensé que les composés organo-magnésiens pouvaient donner des étherates $\text{RMgX}, 2(\text{C}^3\text{H}^5)_2\text{O}$.

Pour obtenir ces complexes, il opère par la méthode de Grignard, mais avec des précautions spéciales, de façon à éviter l'accès de l'air et de l'humidité; l'excès d'éther est évaporé dans un courant d'hydrogène sec. On a ainsi obtenu les composés $\text{C}^3\text{H}^7\text{MgI}, 2(\text{C}^3\text{H}^5)_2\text{O}$ et $\text{C}^3\text{H}^{11}\text{MgI}, 2(\text{C}^3\text{H}^5)_2\text{O}$. L'étude thermo-chimique confirme l'existence de ces corps : l'union d'une moléc. d'éther à RMgX dégage environ deux fois moins de chaleur que l'union de deux molécules; l'addition de nouvelles quantités d'éther ne dégage plus qu'une quantité de chaleur insignifiante.

L'auteur croit pouvoir attribuer aux nouveaux étherates la constitution



A. CORVIST.

Trois expériences de cours concernant la préparation des iodochlorures et des combinaisons iodylées et iodiniums; C. WILLGERODT (*D. ch. G.*, t. 41, p. 1097 à 1098; 11.4.1908). — *Iodochlorure de phényle au moyen de l'iodobenzène*. — On arrose avec une solution d'iodobenzène dans CHCl_3 la paroi interne d'un cylindre rempli de chlore, de telle manière que le liquide humecte la plus grande partie de la surface interne du récipient; le chlore s'additionne immédiatement et la paroi se tapisse de beaux cristaux.

Iodylobenzène au moyen de l'iodochlorure de phényle. On broie l'iodochlorure de phényle avec une solution fraîche et filtrée de chlorure de chaux et on chauffe à l'ébullition dans une éprouvette ou dans un ballon; au bout de peu de temps la couleur jaune disparaît et l'iodylobenzène blanc apparaît; si l'on refroidit rapidement, la combinaison se dépose et tout le liquide se remplit de crist. blancs.

Chlorure et iodure de diphenyliodinium au moyen de l'iodochlorure de phényle. Dans une éprouvette à demi remplie de lessive de soude, on broie avec une baguette de verre une quantité correspondante d'iodochlorure de phényle et l'on chauffe jusqu'à disparition de la substance solide; on filtre pour éliminer l'iodobenzène formé en même temps que l'hydrate de diphenyliodinium et son chlorhydrate; on divise le filtrat en 2 portions; en ajoutant à l'une HCl conc. on obtient aussitôt un ppté de chlorure de diphé-

nyliodinium et de sel marin, on élimine ce dernier par l'eau; dans la seconde portion on ajoute de l'iodure de potassium et il se dépose aussitôt l'iodure de diphényliodinium. En agitant le mélange, la couleur jaune du début disparaît et la masse crist. blanche se prend et devient bien visible.

F. REVERDIN.

Sur la bromuration; S. F. ACREE, J. M. JOHNSON et S. NIRDLINGER (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 746-748; 12.1907). — Les auteurs avaient indiqué que la bromuration dans le noyau des dérivés acidylés doit se faire par l'intermédiaire de dérivés bromés à l'azote (*Bull.* (4), t. 4, p. 781). L'un d'eux (Nirdlinger) a réussi à isoler l'un de ces produits intermédiaires à l'état impur, le dérivé bromé à l'azote de l'acétylméthylaniline, $C^6H^5.NBr^2(CO.CH^3)(CH^3)$.

P. CARRÉ.

Condensation du chloral avec les amines primaires aromatiques (II); A. S. WHEELER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 136-142; 1.1908). — Avec la *p*-bromaniline, on a la trichloréthylidène-di-*p*-bromaniline $CCl^3CH(NHBrC^6H^4)^2$, fondant à 140° et se décomposant à 205°.

L'ortho-anisidine donne la trichloréthylidène-*o*-méthoxy-aniline $CCl^3CH(NH.C^6H^4OCH^3)^2$, fondant à 121°. La para-anisidine donne un composé fondant à 118-120°, se décomposant à 158°.

Avec l'acide anthranilique, on obtient l'acide trichloréthylidène-*o*-aminobenzoïque $CCl^3CH:NC^6H^4.CO^2H$, fondant à 152°, et avec l'acide dianthranilique, l'acide trichloréthylidène-di-*o*-aminobenzoïque $CCl^3CH(NH.C^6H^4.CO^2H)^2$ fondant à 165°.

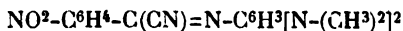
L'ortho-toluidine donne la trichloréthylidène-di-*o*-toluidine $CCl^3CH(NH.C^6H^4CH^3)^2$, fondant à 80°. Ce composé est un anesthésique.

L'étude des dérivés bromés de tous ces composés d'addition est actuellement en cours.

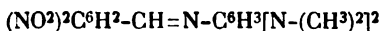
O. BOUDOUARD.

Sur quelques nouveaux dérivés de la tétraméthyl-*m*-phénylène-diamine; Fr. SACHS et E. APPENZELLER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 109 à 113; 18.1.1908). — La tétraméthyl-*m*-phénylènediamine copulée avec le diazoïque de la *m*-nitraniline donne un colorant soluble dans l'eau en rouge jaune et dont le *chlorhydrate* fond à 198°. La *p*-nitroso-tétraméthyl-*m*-phénylène-diamine est en crist. prism. brillants, noir vert, F. 99°. Son *picrate* en aig. violet foncé, fond à 169°. En condensant ce dérivé nitrosé avec le cyanure de

p-nitrobenzyle, en sol. alcool. il se forme le *bis-diméthylamino-2-4-phényl- μ -cyanonitrophényl-4'-azométhine*



Ce composé est en petits crist. rouge foncé à la lumière directe, vert bronzé brillant à la lum. réfléchie, F. 130°. Il est ins. dans l'eau, diff. sol. dans l'éther et la ligroïne, assez fac. sol. dans les autres dissolvants en rouge foncé. Enfin, le dinitro-2-4-toluène, condensé avec le dérivé nitrosé précéd., donne le *bis-diméthylamino-anile-2-4* de la *dinitro-2-4-benzaldéhyde*



aig. rouge violet, F. 209°, se décomposant immédiatement à une température plus élevée, ins. dans l'eau, peu sol. dans l'alcool, plus fac. sol. dans le benzène et l'ac. acétique, crist. en violet foncé. Les acides le décomposent à chaud en donnant de la dinitrobenzaldéhyde.

F. REVERDIN.

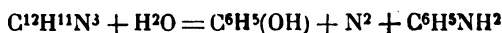
Sur un isomère du diazo-aminobenzène; E. J. ORLOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 587-595; 1906, fasc. 3). — Le procédé habituel de diazotation des bases primaires de la série du benzène consiste à faire agir NO^2Na en présence d'un acide minéral. L'auteur s'est demandé si la réaction ne pourrait pas se faire en présence d'un acide organique. Traitant l'aniline par NO^2Na et l'ac. acétique, il obtint une sol. jaunâtre ayant toutes les propriétés des sol. des diazoïques, et en particulier celle de s'unir aux phénols ou naphthols alcalins pour former des pigments azoïques, celle de dégager N et non NO quand on les agite avec CuCl, avec Cu en poudre ou avec une sol. de KI. L'auteur pense que dans ce cas on a, non un diazoïque, mais une nitrosamine $\text{C}^6\text{H}^5\text{NHNO}$.

La sol. de nitrosamine commence à se troubler au bout de deux heures à la températ. ord. (15°), mais sa décomposition n'est totale qu'après plusieurs jours.

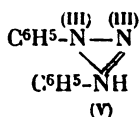
Traitant une sol. de 2 mol. d'aniline dans l'ac. acétique par 1 mol. de NO^2Na (au lieu de 2 mol.), l'auteur a obtenu un ppté cristallin, d'abord orangé, qui, lavé à l'air se transforme en une poudre rouge brique foncé ou brun tabac. Ce produit a la composition et le poids moléc. du diazo-aminobenzène; il se distingue de ce dernier par son pt de fusion inférieur à 96° et qui varie par suite de la fusion; il est bien sol. dans l'ac. acétique glacial, dans l'ac. acétique étendu, dans l'oxyde d'éthyle, le benzène, le chloroforme,

l'alcool. Il est partiellement sol. dans HCl et SO^4H^2 étendus et les sol. se décomposent par la chaleur avec dégagement de N et dépôt d'une poudre grenat (chlorhydrate d'amino-azobenzène) et formation de phénol. Les sol. dans l'ac. acétique ou dans les acides minéraux, traitées par le β -naphtol alcalin, donnent immédiatement un pigment rouge (et non orangé); si l'on chauffe la sol. de pigment azoïque avec un excès de NaOH, de l'aniline est entraînée avec la vapeur d'eau.

La sol. dans l'ac. acétique agitée avec CuCl ou avec Cu en poudre, ou bien bien mélangée avec KI, se décompose avec dégagement de N :



Le corps en question a évidemment une structure différente de celle du diazo-aminobenzène ordinaire; d'après ses réactions et sa formation, l'auteur croit pouvoir lui attribuer la formule :



A. CORVIST.

Transposition des azoïques en hydrazones ; O. DIMROTH et M. HARTMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4460-4465 ; 11.1907). — Le benzène-azo-acétyldibenzoylméthane et les combinaisons analogues se transposent facilement (en général par cristallisation dans l'alcool), en dérivés acidylés des hydrazones correspondantes :



Le benzène-azo-acétyldibenzoylméthane (chlorure de diazobenzène + forme énolique de l'acétyldibenzoylméthane en solution alcoolique + $\text{CH}^3-\text{CO}^2\text{Na}$ à 0°) se dépose de sa solution alcoolique en crist. jaunes qui se ramollissent à 87° et fondent à 90° en se décomp.; il ne se transpose pas par ébullition de sa solution alcoolique, mais chauffé 6 heures à 80° avec l'éther anhydre, il fournit l'hydrazone isomérique $\text{C}^6\text{H}^5-\text{N}(\text{COCH}^3)-\text{N}=\text{C}(\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^5)^2$, crist. dans l'alcool en aig. blanches fus. à 188°. — Le *p*-bromobenzène-azo-acétyldibenzoylméthane, crist. dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole en crist. monoclin. jaunes, fus. à 113°; l'hydrazone isomère crist. dans l'acétone en aig. blanches fus. à 218°; le dérivé azoïque et l'hydrazone, traités à 0° par $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$, fournissent le *p*-bromobenzène-azo-dibenzoylméthane, crist. dans l'alcool en lamelles dorées fus. à 147-149°. La constitution de

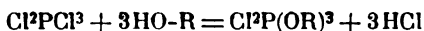
l'hydrazone est démontrée par sa réduction, qui donne l'acétyl-*p*-bromaniline (fus. à 164°). Le *p*-nitrobenzène-azo-acétyldibenzoylméthane, fus. à 110°,5 se transpose facilement par cristallisation dans l'alcool en *hydrazone* isomère, fus. à 201°. Le *p*-bromobenzène-azo-tribenzoylméthane, fus. à 130-135°, se transpose à 130° dans l'*hydrazone* isomère, crist. dans l'acétone en aig. fus. à 220-221° ; par réduction cette dernière fournit la benzoyl-*p*-bromaniline (fus. à 202°).

P. CARRÉ.

Sur la réaction entre les phénols et le pentachlorure de phosphore ; W. AUTENRIETH et A. GEYER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 146 à 158 ; 8.2.1908). — Les auteurs ont étudié l'action de PCl_5 sur le phénol, les crésols et le β naphтол, réaction qui n'est pas aussi simple que celle qui est exprimée par l'équation :



Il paraît en effet d'abord se former, comme premier produit que l'on puisse isoler, un *dichlorure de l'éther phosphoreux* de la formule générale $\text{Cl}^2\text{P(OR)}^3$ dans laquelle R représente un résidu d'un phénol, d'un crésol ou d'un naphтол ; la réaction se passerait d'après l'équation :

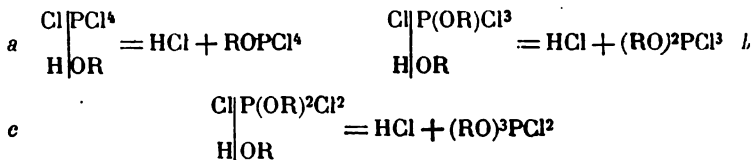


Ces dichlorures sont identiques aux produits d'addition que l'on obtient en faisant réagir le chlore sec sur les éthers de l'acide phosphoreux P(OR)^3 , dont quelques-uns ont été décrits par Anschütz et Emery. Ces dichlorures sont des liquides clairs, jaunes et bruns, s'épaississant à basse température et crist. difficilement ; ils sont relativement stables à l'abri de toute humidité. Ils se décomposent de 180 à 200° avec dégagement de HCl en hydrocarbures benzéniques chlorés ; ils sont hydrolysés par l'eau en HCl et éthers phosphoreux des phénols correspondants. Il résulte de ces faits que suivant les conditions dans lesquelles on fait la réaction, on peut n'obtenir que des traces ou même pas d'hydrocarbure chloré. L'étude de l'action des dichlorures en question sur l'aniline a en particulier prouvé que ces dichlorures étaient identiques aux produits préparés par d'autres méthodes.

Les auteurs sont amenés à croire que ces dichlorures prennent aussi naissance comme produits intermédiaires, lorsque le phénol et le naphтол ne sont pas dans le rapport de 3 mol. pour 1 mol. de pentachlorure de phosphore.

Dès la première phase a) de la réaction, il se formerait du tétra-

chlorure d'éther phosphoreux qui entrerait ensuite en réaction b) et c) avec une nouvelle quantité de phénol.



On n'a pu isoler jusqu'ici que les dichlorures. F. REVERDIN.

Action du persulfate de potassium sur le p-crésol; T. KUMAGAI et R. WOLFFENSTEIN (*D. ch. G.*, t. 41, p. 297 à 300; 8.2.1908). — Lorsqu'on fait réagir le persulfate de potassium sur la *p*-crésol en *solution neutre*, il se forme un *dioxydibenzyle* dont il sera question dans une autre publication; si en revanche l'on opère en *solution acide*, il n'y a pas condensation sans addition d'un atome d'oxygène, seulement le dioxytoluène n'est pas le dérivé $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)(\text{OH})(\text{OH})$ 1.3.4 qui aurait dû se former, mais bien l'*homohydroquinone* $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)(\text{OH})(\text{OH})$ 1.2.5; ce dérivé n'a pu se former que par déplacement du groupe méthyle par l'hydroxyle.

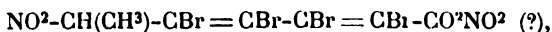
La combinaison en question fond à 124-125°; elle est fac. sol. dans l'eau froide, l'alcool et l'éther; elle réduit la liqueur de Fehling. Son dérivé acétylé est en fines aig. F. 49°. Elle fournit par oxydation au moyen de $\text{Na}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ et de SO^4H^2 la *quinone* correspondante, F. 66°. D'après une communication de la fabrique de produits chimiques Schering, le persulfate de potassium donne avec la solution alcaline de *p*-crésol du *dioxy-3-4-toluène*, il n'y a donc pas dans ces conditions migration du groupe CH^3 .

F. REVERDIN.

Action de l'acide azotique sur les phénols o.-alcoylés; T. ZINCKE et W. KLOSTERMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 679-685; 2.1907). — La solution acétique du tétrabromo-o.-crésol agitée à froid avec NO^3H ($D=1,5$) fournit le *tétrabromo-o.-méthylquinitrol* $\text{C}^6\text{Br}_{3.4.5.6}^4 \cdot \text{O}_2(\text{CH}^3)_1(\text{NO}^2)_1$, poudre cristalline jaune sol. dans l'éther, C^6H^6 , l'acétone, l'ac. acét., se ramollissant à 71° et se déc. à une temp. plus élevée; chauffé avec l'éther aqueux ou avec CH^4O , il est transformé en *tétrabromo-o.-méthylène-quinone* $\text{C}^6\text{Br}_{3.4.5.6}^4 \cdot \text{O}_2(=\text{CH}^2)_1$, crist. dans l'éther en lamelles jaunes f. à 130°, sol. dans l'alcool, l'acétone et C^6H^6 , donnant avec l'acétone un produit de condensation. La réduction du quinitrol régénère le tétrabromo-o.-crésol. — Le quinitrol, par ébullition

avec l'éther de pétrole, fournit le *tétrabromo-o-méthylquinol* $\text{C}^6\text{Br}_{3.4.5.6}^4\text{O}_2(\text{CH}^3)_1(\text{OH})_1$, crist. dans un mélange de C^6H^6 et d'éther de pétrole en aig. jaunes f. à 135-136°, sol. dans l'alcool, l'éther, l'ac. acét.; réduit par SnCl_2 , il régénère le tétrabromo-o.-crésol; son *dérivé acétylé* crist. en lamelles jaunes f. à 110°; son *anilide* $\text{C}^6\text{Br}_{3.4.6}^3\text{O}_2(\text{OH})_1(\text{CH}^3)_1(\text{NHC}^6\text{H}^5)_3$ f. à 160-161°. — L'action de la soude alcoolique sur le quinitrol fournit le *tribromo-3.4.6-nitro-5-o.-crésol* $\text{C}^6\text{Br}_{3.4.6}^3(\text{CH}^3)_1(\text{OH})_2(\text{NO}^2)_3$, aig. f. à 177° (décomp.), sol. dans les solvants usuels sauf la ligroïne; réduit par $\text{Sn} + \text{HCl}$, il fournit le *tribromo-3.4.6-amino-5-o.-crésol*; oxydé par FeCl_3 , il donne la tribromo-3.4.6-p.-toluquinone.

L'action prolongée (plusieurs jours) de NO^2H ($D=1,46-1,48$) sur le tétrabromo-o.-crésol fournit le *nitrate du tétrabromo-o.-méthylquinitrol*, $\text{C}^6\text{Br}_{3.4.5.6}^4(\text{CH}^3)_1(\text{NO}^2)_1(\text{OH})_2(\text{ONO}^2)_2$, crist. dans un mélange de C^6H^6 et ligroïne, f. à 99° (décomp.). Il est transformé par CO^3Na^2 en un composé $\text{C}^7\text{H}^4\text{O}^6\text{N}^2\text{Br}^4$, probablement



aig. blanches f. à 139° (décomp.), qui se forme aussi par l'action prolongée de l'acide nitrique sur la solution acétique du tétrabromo-o.-crésol.

P. CARRÉ.

Décomposition des acides triméthylacétique et phényl-diméthylacétique avec formation d'oxyde de carbone; A. BIS-TRZYCKI et Louis MAURON (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4370-4378; 10. 1907). — Bistrzycki a déjà montré que l'acide triphénylacétique est décomposé par SO^4H^2 concentré en CO et triphénylcarbinol. L'acide phényl-diméthylacétique ne donne pas le phényldiméthylcarbinol, mais un dérivé sulfoné de l' α -méthylstyrolène, sous une forme polymère; *sels de Ba et de K*: $[(\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^3)^2\text{Ba} + 6\text{H}^2\text{O}]^x$, $[(\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^3)^2\text{Ba} + 4\text{H}^2\text{O}]^x$, $(\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^3\text{K} + \text{H}^2\text{O})^x$. Les propriétés de cet acide, stabilité du groupe sulfoné, oxydation difficile par MnO^4K , font penser que ce doit être un polym. de l'ac. α -méthylstyrolsulfonique $\text{SO}^3\text{H-C}^6\text{H}^4\text{-C}(\text{CH}^3)=\text{CH}^2$. La décomposition de l'ac. triméthylacétique par SO^4H^2 fournit un *acide isobutylène-disulfonique* $\text{C}^4\text{H}^6(\text{SO}^3\text{H})^2$, crist. fus. à 63-64°; *sel de K*, $\text{C}^4\text{H}^6(\text{SO}^3\text{K})^2$; *sel d'Am*, $\text{C}^4\text{H}^6(\text{SO}^3\text{Am})^2$; *sel de Pb*, $\text{C}^4\text{H}^6(\text{SO}^3)^2\text{Pb} + 2\text{H}^2\text{O}$. La constitution de cet acide isobutylène-disulfonique n'est pas encore élucidée. Il exige 7 O pour l'oxydation par MnO^4K . P. CARRÉ.

Sur l'éthérification de l'acide cinnamique et de l'acide hydrocinnamique par l'alcool chlorhydrique; A. KAILAN (*Mon. t. Ch.*, t. 28, p. 1137-1163; 30.11.1907). — La vitesse d'éthérifica-

tion de ces deux acides en milieu méthylalcoolique est proportionnelle à la concentration de l'acide chlorhydrique présent. L'influence de la double liaison se manifeste par une action retardatrice sur la vitesse d'éthérif. ; l'ac. cinnamique s'éthérifie 40 fois plus lentement que l'acide hydrocinnamique. A. WAHL.

Sur l'éthérification des acides nitrocinnamiques par l'alcool chlorhydrique ; A. KAILAN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1163-1186 ; 30.11.1907). — C'est l'acide *m*-nitrocinnamique qui s'éthérifie le plus lentement, l'acide ortho est celui dont la vitesse d'éthérif. est la plus grande.

Sur l'éthérification de l'acide phénylglycolique et de l'acide benzoylformique ; A. KAILAN (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1187-1209 ; 30.11.1907).

Sur la soi-disant phénylhydrazone de l'acide salicylique ; H. MEYER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1381-1385 ; 30.12.1907). — L'auteur émet des doutes en ce qui concerne la phénylhydrazone de l'acide salicylique décrite par Schrötter et Flooh (*Bull.* (4), t. 4, p. 489) ; celle-ci ne serait autre chose que la phénylhydrazide. Quant à l'action de l'hydroxylamine l'auteur rappelle que Jeanrenaud (*D. ch. G.*, t. 22, p. 1273) en a déjà fait l'étude et qu'il a obtenu de l'acide salicylhydroxamique. A. WAHL.

Condensations intramoléculaires de l'acide phthalanilique et de quelques composés voisins ; J. B. TINGLE et B. F. LOVELACE (*Am. Chem. Journ.*, t. 38, p. 642-652 ; 11.1907). — Tingle et Cram ont déjà montré (*Bull.* (4), t. 4, p. 792) que l'acide phthalanilique est transformé par une seconde molécule d'aniline, en phénylphthalimide, même à la température ordinaire ; la pyridine et la quinoléine réalisent la même transformation. Cette réaction a été étudiée de nouveau sur les exemples suivants :

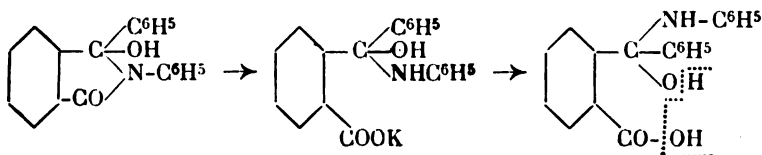
La β -naphtylamide phthalique $C^6H^4(CO-NH-C^{10}H^7)(CO^2H)$ f. à 200° , chauffée à 100° avec l'aniline, fournit un mélange de phénylphthalimide et de β -naphtylphthalimide ; la pyridine et la quinoléine la transforment en β -naphtylphthalimide ; chauffée à 100° avec la β -naphtylamine, elle fournit une substance f. à 250° (déc.), qui est probablement la di- β -naphtylamide phthalique $C^6H^4(CONHC^{10}H^7)_2$; la benzylamine fournit d'une manière analogue la dibenzylamide phthalique $C^6H^4(CO-NH-CH^2-C^6H^5)_2$, crist. dans l'alc. en aig. incol. f. à $178-179^\circ$. La benzylamide phthalique $C^6H^4(CO-CH^2-C^6H^5)(CO^2H)$,

(f. à 154°), traitée par l'aniline à 65°, fournit de la *benzylphthalimide* $C^6H^4(CO)_2N-CH^2-C^6H^5$, f. à 116°, avec une faible quantité de dibenzylamide phthalique; à 100° elle est transformée quantitativement en benzylphthalimide par la pyridine et la quinoléine. Avec la β -naphtylamine, elle paraît donner de la β -naphtylphthalimide. Avec la benzylamine, elle fournit de la dibenzylamide phthalique.

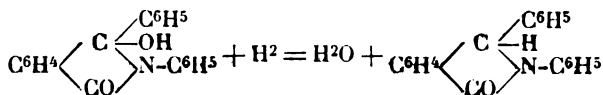
P. CARRÉ.

Sur les anilides, les anilo-acides et les pseudo-anilides ;
H. MEYER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1211-1230; 30.11.1907). — L'aniline réagit facilement sur l'acide orthobenzoylbenzoïque déjà au B.-M.; la réaction se fait bien en chauffant l'acide avec un excès de base à l'ébullition, puis ajoutant de l'alcool pour ppter l'anilide.

La purif. du produit se fait en le traitant par KOH qui en dissout la majeure partie et laisse un faible résidu. Le corps soluble est reppé par l'ac. acétique étendu et forme des feuilletts brillants f. à 221°. Cette anilide se dissout sans altération dans les alcalis caustiques en jaune; un titrage par KOH a montré qu'elle réagit sous une forme tautomérique. Le produit régénéré de la sol. alcaline renferme de l'eau qu'il perd par cristallisation dans des dissolvants à pt. d'ébull. élevé ou par chauffage au bain d'aniline. L'*hydrate* f. à 195°. L'auteur représente la réaction de la manière suivante :



Le produit serait donc une *pseudo-anilide*. Réduit par le zinc et l'acide acétique, il fournit l'anile du phénylphthalide



f. à 195°, dont la constitution est établie par synthèse à partir du phénylphthalide et l'aniline. — Le produit secondaire insol. dans les alcalis, qui se forme dans la prép. de la pseudo-anilide répond à la formule $C^{10}H^{10}O^3N^2$, et résulte de la condens. de 2 mol. de pseudo-anilide avec départ de H^2O .

L'acide *p*-benzoylbenzoïque a été préparé par oxyd. permanganique de la *p*-tolylphénylcétone; il ne réagit pas avec l'aniline même à l'ébullition.

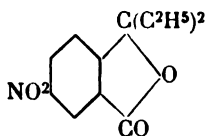
L'anilide vraie se forme en traitant le chlorure d'acide par l'aniline; elle crist. en aig. incol. f. à 171°. — En répétant avec le chlorure de l'acide orthobenzoylbenzoïque la même expér., on obtient deux corps, l'un sol. dans les alcalis et ident. avec la pseudo-anilide et l'autre insol. qui est un isomère f. à 195°. Ce dernier paraît résulter de l'isomérisation de la pseudo-anilide sous l'infl. du chlorure de thionyle; l'expér. directe a vérifié cette hypothèse; de plus, l'anhydr. acétique, le chlorure d'acétyle, l'ac. sulfurique agissent de même. Cette isomérisation peut être représentée ainsi :



L'anilide vraie ainsi obtenue donne par réduction du phényl-phtalide.

A. WAHL.

Sur l'amino-5 et l'oxy-5-diéthylphtalide. Recherches sur les phtalides dialcoylées (I); H. BAUER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 503 à 508; 22.2.1908). — En nitrant la diéthylphtalide, on obtient toujours un dérivé *mononitré* dont l'auteur a déterminé la constitution comme correspondant à la formule :



Le dérivé aminé qui a été obtenu par réduction au moyen du fer et de l'ac. acétique est en aig. inc., F. 165°, dont les solutions alcooliques sont douées d'une fluorescence bleue. Son dérivé acétylé est en aig. inc. F. 121°,5-122°,5. En transformant l'amino-5-diéthylphtalide en composé diazoïque et décomposant celui-ci, l'auteur a préparé l'oxy-5-diéthylphtalide qui est en petites aig. inc., F. 129°5-130°5, et dont le dérivé benzoylé fond à 101°. La méthoxy-5-diéthylphtalide qui est en gros feuillets inc., F. 79-80°, fournit par fusion avec la potasse caustique l'acide m.-oxy-benzoïque. L'oxy-5-diéthylphtalide donne par nitration au moyen du mélange d'acides sulfurique et nitrique la dinitro-4-6-oxy-5-diéthylphtalide sous la forme d'aig. brillantes, légèrement jaune brun, F. 169°; le dérivé méthoxylé correspondant obtenu par nitration de la méthoxy-5-diéthylphtalide est en petites aig. F. 131°. Son produit de réduction crist. en petits crist. inc. F. 205°.

206° dont les sol. alcool. sont fluorescentes. C'est bien une m.-diamine, car elle fournit par diazotation une matière colorante brune. Son *dérivé diacétylé* crist. dans l'ac. acétique étendu en aig. F. 131°, 5-132°.

En oxydant l'amino-5-diéthylphthalide soit au moyen de CrO_3 en sol. acétique, soit au moyen du bichromate en présence d'ac. sulf. il se forme l'*azo-5-diéthylphthalide* en feuillets jaune orangé, F. 174-175°. En la réduisant en solution alcoolique ammoniacale par l'hydrogène sulfuré, il se forme l'*hydrazo-5-diéthylphthalide*, aig. feutrées, inc., F. 206-208°. Ce composé régénère par l'action de l'acide chlorhydrique l'amino-5-diéthylphthalide et on retrouve aussi dans le produit de la réaction l'azo-5-diéthylphthalide. Les réactions observées par l'auteur sont conformes à la formule de constitution adoptée.

F. REVERDIN.

Sur l'acide acétophénone-o.-carbonique; S. GABRIEL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 71-83; 1.1907). — Gabriel et Michael (*Bull.* (2), t. 32, p. 93; 1879) ont déjà montré que lorsqu'on traite l'acide acétophénone-o.-carbonique en solution acétique par Br à 100°, il se forme un dérivé bromé, $\text{C}^6\text{H}^5\text{BrO}^2$, qui renferme une mol. H^2O de moins que l'acide monobromacétophénone-o.-carbonique, $\text{CO}^2\text{H}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CO}-\text{CH}^2\text{Br}$, et qui est constitué par le bromométhylène-phthalide. L'auteur continue l'étude de ces dérivés.

L'acide bromacétophénone-o.-carbonique $\text{CO}^2\text{H}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CO}-\text{CH}^2\text{Br}$ (solution acét. d'acide acétophénone-o.-carbonique + Br à une temp. infér. à 60°) crist. dans CHCl^3 en aig. blanches f. à 127-128°; *éther méthylique* $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^3\text{Br}$, crist. dans CH^4O en prismes f. à 61-62°. Chauffé à 100° avec l'ac. acét. et HBr, il perd H^2O et donne

le bromométhylène-phthalide $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{C}=\text{CHBr} \\ \text{>O} \\ \text{CO} \end{matrix}$, crist. dans l'alcool en aig. f. à 132-133°; par évaporation spontanée de la sol. acétique

+ HBr, il se forme le dibromométhylphthalide $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CBr}-\text{CH}^2\text{Br} \\ \text{>O} \\ \text{CO} \end{matrix}$, crist. dans un mélange de CHCl^3 et de ligroïne en lamelles f. à 99-100°. Le bromométhylène-phthalide par ébullition avec l'eau fournit

l'oxyméthylène-phthalide $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{C}=\text{CHOH} \\ \text{>O} \\ \text{CO} \end{matrix}$, aig. f. à 147-148°, qui

peut aussi réagir sous la forme aldéhydique (*formylphthalide*); HI fumant le transforme en un *anhydride* $\text{C}^{18}\text{H}^{10}\text{O}^5$, crist. dans l'alcool en longues aig. f. à 240°, avec déc. La présence d'un OH

dans l'oxyméthylène-phtalide est démontrée par la formation d'un *éther méthylique* $C^8H^4O^2=CHOCH^3$, crist. dans l'alcool en aig. f. à 75°; l'addition de Br ne fournit pas le dérivé dibromé, mais le

formylbromophtalide $C^8H^4 \begin{array}{c} \text{CBr-CHO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ >O \\ \text{CO} \end{array}$ crist. dans l'alcool en la-

melles hexagonales f. à 85-86°. L'oxyméthylène-phtalide peut aussi réagir comme formylphtalide pour donner une *oxime*

$C^8H^4 \begin{array}{c} \text{CH-CH=NOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ >O \\ \text{CO} \end{array}$, aig. f. à 147-152°, dont le *dérivé acétylé*,

$C^{11}H^8O^4N$, f. à 154-155°, peut se combiner à une mol. d'anhydride acétique en formant le composé $C^{15}H^{15}O^7N$, f. à 210-211°; il donne aussi une *phénylhydrazone* $C^{18}H^{12}O^2N^2$, aig. jaunes f. à 180° (décomp.).

Avec l'hydrazine, il donne une *azine* $C^{18}H^{12}O^4N^2$, crist. dans l'ac. acét. en aig. jaunes qui brunissent à 220° et ne fondent pas encore à 280°. L'acide bromacétophénone-o-carbonique réagit sur KCy pour donner un composé $C^{19}H^{13}O^6N$, poudre brune f. à 223°, qui réduit la liqueur de Fehling à froid.

L'ac. *dibromacétophénone-o-carbonique* $CO^2H-C^6H^4-CO-CHBr^2$ (acide acétophénone-o-carbonique + 2 Br² en solution acét. à une temp. infér. à 50-60°) crist. dans CHCl³ en tables f. à 131-132°; *éther méthylique* $C^{10}H^8O^3Br^2$, crist. dans l'alcool en lamelles hexagonales f. à 112°. Avec NH²OH, il fournit l'*anhydride de la dioxime de l'al-*

déhyde phtalone-carbonique $C^8H^4 \begin{array}{c} \text{C-CH=NOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO-O-N} \end{array}$, crist. dans

l'ac. acét. en aig. f. à 163°; avec la phénylhydrazine, il se forme l'*osazone* $C^8H^4 \begin{array}{c} \text{C.CH=N.NH.C}^6H^5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO-N(C}^6H^5\text{)-N} \end{array}$, aig. f. à 228°.

Par ébullition avec H²O, il fournit l'*acide phtalide-carbonique* $C^8H^4 \begin{array}{c} \text{CH-CO}^2H \\ \diagup \quad \diagdown \\ >O \\ \text{CO} \end{array}$, f. à 152°; *éther méthylique*, f. à 53-54°. L'acide sulfurique concentré le transforme en *dibromométhylène-phtalide*

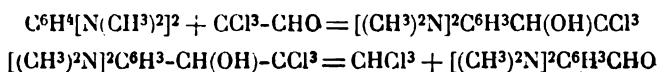
$C^8H^4 \begin{array}{c} \text{C=CBr}^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ >O \\ \text{CO} \end{array}$, crist. dans l'alcool en aig. f. à 139-140°, qui fixe

Br² pour donner le *tétrabromométhylphtalide*, crist. dans l'éther acétique en prismes décomp. à 160-161°.

P. CARRÉ.

Sur la *tétraméthyl-diamino-2-4-benzaldéhyde*; Fr. SACHS et E. APPENZELLER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 91 à 108; 18.1.1908). —

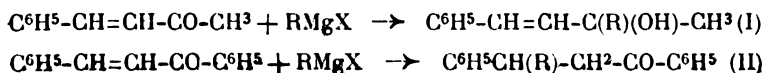
(Voir *Bull.* (4), t. 2, p. 212). Les auteurs ont préparé la *tétraméthyl-diamino-2-4-benzaldéhyde* par la méthode de Bössneck-Ziebold, c'est-à-dire en condensant la tétraméthyl-m-phénylène-diamine avec l'hydrate de chloral ou avec le chloral anhydre, ce qui donne le *tétraméthyl-diamino-2-4-phényl-oxyl-trichloréthane*, puis en traitant celui-ci par la potasse alcoolique :



L'aldéhyde ainsi obtenue ressemble beaucoup par ses propriétés à la diméthylaminobenzaldéhyde ; elle réagit seulement un peu plus lentement ; c'est une huile colorée en jaune, d'une odeur résineuse qui n'est pas désagréable et d'une saveur amère, Eb. 203° sous 14 mm. P ; elle se solidifie lentement par refroidissement et les cristaux obtenus f. à + 8° et sont à peine solubles dans l'eau, très sol. dans l'alcool et l'éther. Son *picrate* f. à 161-162° et sa *semicarbazone* à 215° ; elle donne par l'action de l'hydrazine une *tétraméthyldiamino-benzylidène-hydrazine* F. 212°. Elle se condense facilement et d'une manière nette avec les combinaisons méthyléniques susceptibles de réaction et les produits de condensation obtenus sont en général plus facilement sol. que les dérivés de la diméthylamino-benzaldéhyde dont ils ne diffèrent pas beaucoup quant à la couleur. La tétraméthyldiamino-benzaldéhyde réagit d'une manière caractéristique avec le phloroglucine, en ce sens qu'elle fournit une combinaison rouge. Les auteurs ont encore constaté que leur aldéhyde pouvait être copulée avec le dérivé azoïque de la *m.*-nitraniline, qu'elle se comportait envers le réactif de Grignard de la même manière que la diméthyl-amino-benzaldéhyde étudiée par Sachs et Weigert, et que les matières colorantes du triphénylméthane que l'on peut préparer en l'utilisant ne se distinguent pas des autres au point de vue de la nuance, mais sont seulement un peu plus solubles.

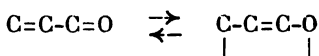
F. REVERDIN.

Action des dérivés organo-magnésiens sur les composés non saturés ; E. P. KOHLER (*Am. chem. Journ.*, t. 38, p. 511-561 ; 11.1907). — L'auteur a déjà montré (*Bull.* (4), t. 4, p. 796-798 ; 1908) que les dérivés organo-magnésiens peuvent réagir sur les cétones non saturées α - β , suivant I ou II.

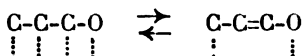


Le sens de la réaction dépend de la nature du composé non saturé

et de celle du dérivé magnésien; la température et la concentration n'ont que peu d'influence. La meilleure façon d'interpréter ces résultats consiste à admettre, d'après l'auteur, que les cétones non saturées α - β peuvent réagir sous les deux formes :

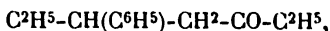


ou si l'on admet la théorie des valences partielles de Thiele, sous les formes .



Les exemples qui suivent ont été étudiés dans le but de rechercher l'influence de divers groupements sur le sens de la réaction :

L'*acroléine* réagit sur $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ pour donner l'*éthylvinylcarbinol* (dist. à 114-116°) ; avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, on obtient l'*alcool phénylallylique* (dist. à 124-125° sous 30 mm.). — L'*éthylidène-acétone* + CH^3MgBr fournit 25 0/0 de *diméthyliso-allylcarbinol* (éb. 112°) et 75 0/0 de *méthylisobutylcétone* (éb. 115°). Avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$, on a la *méthyliso-amylcétone* $\text{C}^2\text{H}^5-\text{CH}(\text{CH}^3)-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CH}^3$, liq. mobile dist. à 146-147°. Avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, on obtient 40 0/0 de β -*phénylméthylpropylcétone* $\text{CH}^3-\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5)-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CH}^3$, dist. à 132° sous 22 mm. ; *oxime*, liquide visqueux dist. à 160° sous 20 mm. — L'*oxyde de mésityle* + $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ donne seulement la réaction I. — La *benzylidène-acétone* + $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ fournit 60 0/0 de *phényl-4-hexanone-2* $\text{C}^2\text{H}^5-\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5)-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CH}^3$, liq. dist. à 130° sous 18 mm. ; *oxime* $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{ON}$, liq. visqueux dist. à 170° sous 20 mm. Avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ il se forme 12 0/0 de *diphényléthylméthylcétone* $(\text{C}^6\text{H}^5)^2=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CH}^3$, liq. dist. à 194° sous 20 mm. dont l'*oxime* existe sous 2 modifications, l'une crist. dans un mélange de ligroïne et d'éther en lamelles f. à 91°, l'autre crist. dans l'éther en aig. f. à 128°. — La *benzylidène-éthylméthylcétone* + $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ fournit 71 0/0 de *phényl-5-heptanone-3*

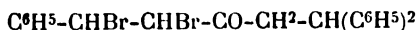


liq. dist. à 255°, 142° sous 17 mm. ; *oxime* $\text{C}^{13}\text{H}^{19}\text{ON}$, liq. visqueux éb. 172° sous 18 mm. Avec $\text{C}^2\text{H}^5-\text{CH}(\text{CH}^3)-\text{MgBr}$, il se forme la *méthyl-6-phényl-5-octanone-3*



éb. 152° sous 17 mm. ; *oxime*, éb. 185°. Avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, on a 40 0/0 de *diphényl-5-5-pentanone-3* $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{C}^2\text{H}^5$, liq. dist. à 334-335°, dont l'*oxime* existe sous 2 modifications, aig.

f. à 146° et lamelles fus. à 117°. — La *benzylidène-méthylisopropylcétone* + $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ fournit 100 0/0 de *méthyl-1-phényl-5-heptanone-3*, $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH(C}^6\text{H}^5\text{)-CH}^2\text{-CO-CH=CH(CH}_3\text{)}^2$, liq. mobile dist. à 138° sous 15 mm.; *oxime*, dist. à 175° sous 18 mm. Avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, on obtient 88 0/0 de *diphényl-5-5-méthyl-1-pentanone-3* ($\text{C}^6\text{H}^5\text{)}^2\text{CH-CH}^2\text{-CO-CH(CH}_3\text{)}^2$, crist. dans la ligroïne ou l'éther en prismes incolores f. à 66°, sol. dans les solvants usuels, donnant 2 *oximes* stéréoisomères, aig. f. à 151° et lamelles f. à 99°; la *bromo-4-diphényl-5-5-méthyl-1-pentanone-3* ($\text{Br} + \text{cétone}$, ou mieux dérivé magnésien) crist. dans l'alc. absolu en aig. f. à 108°; traitée par KOH, elle fournit la *diphényl-5-5-méthyl-1-penténone-3* ($\text{C}^6\text{H}^5\text{)}^2\text{C=CH-CO-CH(CH}_3\text{)}^2$, liq. visq. éb. 210-211° sous 15 mm. — La *benzylidènepinacoline* + $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ donne 100 0/0 de *phényl-5-diméthyl-1.1-heptanone-3* $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH(C}^6\text{H}^5\text{)-CH}^2\text{-CO-C(CH}_3\text{)}^3$, crist. dans la ligroïne en aig. f. à 34°, dist. à 145° sous 15 mm., donne 2 *oximes* stéréoisomères, aig. f. à 83° et prismes f. à 36°. Avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, il se forme 100 0/0 de *diphényl-5-5-diméthyl-1-1-pentanone-3* ($\text{C}^6\text{H}^5\text{)}^2\text{CH-CH}^2\text{-CO-C(CH}_3\text{)}^3$, crist. dans l'alcool dilué en aig. f. à 85°; le dér. $\text{Mg} + \text{CH}_3\text{COCl}$ fournit l'*acétate du diphényldiméthylpenténol* ($\text{C}^6\text{H}^5\text{)}^2\text{CH-CH=C(OC}^2\text{H}_3\text{O)-C(CH}_3\text{)}^3$, crist. dans un mélange d'alcool et CHCl_3 en lamelles f. à 165°, qui, par saponification régénère la pentanone; le dérivé magnésien ne réagit pas sur les dérivés halogénés simples; avec le diphénylbromométhane, il fournit l'*éther diphénylméthylque du diphényldiméthylpenténol* ($\text{C}^6\text{H}^5\text{)}^2\text{CH-CH=C[OCH(C}^6\text{H}^5\text{)}^2\text{]-C(CH}_3\text{)}^3$, crist. dans CHCl_3 en lamelles f. à 224°. La *bromo-4-diphényldiméthylpentanone* ($\text{C}^6\text{H}^5\text{)}^2\text{CH-CHBr-CO-C(CH}_3\text{)}^3$ crist. dans la ligroïne en lamelles jaune pâle f. à 66°. — La *méthoxybenzylidène-acétone* + $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ fournit 63 0/0 de *p.-méthoxyphényl-4-hexanone-2* $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH(C}^6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{)-CH}^2\text{-CO-CH}_3$, huile mobile dist. à 170° sous 18 mm.; *oxime*, huile visq. dist. à 195° sous 18 mm. — La *dibenzylidène-acétone* + $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ fournit 91 0/0 de *benzylidène-1-phényl-4-hexanone-2* $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH(C}^6\text{H}^5\text{)-CH}^2\text{-CO-CH=CH-C}^6\text{H}_5$, crist. dans la ligroïne en aig. f. à 87°, dist. à 224-228°; *oxime*, aig. f. à 117°. Avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, il se forme 73 0/0 de *benzylidène-1-diphényl-4-4-butanone-2* ($\text{C}^6\text{H}^5\text{)}^2\text{CH-CH}^2\text{-CO-CH=CH-C}^6\text{H}_5$, crist. dans l'alcool absolu en aig. jaune pâle f. à 136°, sol. dans SO^4H^2 concentré avec une coloration bleu rougeâtre; *oxime*, aig. f. à 144°; elle fixe Br pour donner la *dibromotriphénylpentanone*



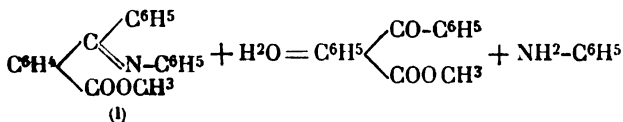
crist. dans un mél. d'alc. et CHCl_3 en aig. f. à 166°. — La *benzylidène*

dènephénylhexanone + $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ fournit la *diphényl-3-7-nona-*
none-5 $\text{C}^2\text{H}^5\text{-CH}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{-CH}^2\text{-CO-CH}^2\text{-CH}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{-C}^2\text{H}^5$, crist.
dans un mélange de ligroïne et d'éther en aig. f. à 56° . Avec
 $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, il se forme 93 0/0 de *triphényl-3.7.7-heptanone-5*
 $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{CH-CH}^2\text{-CO-CH}^2\text{-CH}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{-C}^2\text{H}^5$, crist. dans l'alcool ab-
solu en aig. f. à 72° ; l'action du Br sur le dérivé magnésien
fournit la *bromo-6-triphénylheptanone*, crist. dans un mélange de
 CHCl^3 et d'alcool en aig. f. à 153° . — La *benzylidènediphénylbu-*
tanone + $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ fournit la *triphényl-3-7-7-heptanone-5*. Avec
 $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, il se forme 99 0/0 de *tétraphénylpentanone*, f. à 128° ,
dont le dérivé bromé $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{CH-CHBr-CO-(CH}^2\text{-CH}(\text{C}^6\text{H}^5))^2$ crist.
dans un mélange d'alcool et de CHCl^3 en aig. f. à 160° . — La
trichloréthylidène-acétophénone + $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ fournit 95 0/0 de
phényltrichlorobutyrophénone $\text{CCl}^3\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{-CH}^2\text{-CO-C}^6\text{H}^5$, f. à
 137° . — La *benzylidène-acétophénone* + $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ fournit 99 0/0
de *phénylvalérophénone*, $\text{C}^2\text{H}^5\text{-CH}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{-CH}^2\text{-CO-C}^6\text{H}^5$, crist.
dans l'alcool absolu en aig. f. à 63° ; *oxime*, aig. f. à 87° . Avec
 $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, il se forme 94 0/0 de *diphénylpropiophénone*. —
L'*anisylidène-acétophénone* + $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ fournit 90 0/0 de *p.-mé-*
thoxyphénylvalérophénone $\text{C}^2\text{H}^5\text{-CH}(\text{C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3)\text{-CH}^2\text{-CO-C}^6\text{H}^5$
crist. dans l'alc. méthyl. en aig. f. à 58° ; *oxime*, prismes f. à 92° .
Avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, on obtient 96 0/0 d'*anisylphénylpropiophénone*
 $\text{CH}^3\text{O-C}^6\text{H}^4\text{-CH}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{-CH}^2\text{-CO-C}^6\text{H}^5$, crist. dans l'alcool en aig.
f. à 93° . — La *benzylidène-méthylanisylcétone* + $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$
fournit 100 0/0 de *phénylbutylanisylcétone* $\text{C}^2\text{H}^5\text{-CH}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{-CH}^2\text{-}$
 $\text{CO-C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3$, crist. dans un mélange d'éther et de ligroïne en
aig. f. à 85° . Avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, on obtient la *diphényléthylanisylc-*
étone $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{CH-CH}^2\text{-CO-C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3$, crist. dans l'alcool absolu
en aig. f. à 118° , dont le dérivé bromé, f. à 144° , est transformé
par KOH en *phénylbenzylidène-méthylanisylcétone* $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C=CH-}$
 $\text{CO-C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3$, crist. dans l'alcool en prismes jaune pâle f. à
 103° ; dérivé bromé $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C=CHBr-CO-C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3$, crist. dans
 CH^3O en aig. f. à 157° . — Le *benzylidène-acétylmésitylène*
 $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH=CH-CO-C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)^2$ (mésitylène + chlorure de cinna-
myle + Al^2Cl^6) crist. dans la ligroïne en tables jaunes f. à 63° , dist.
à $230\text{-}235^\circ$ sous 15 mm.; il ne donne pas d'oxime, ni de phényl-
hydrazone dans les conditions usuelles; il fixe Br^2 pour donner le
dibromophénylpropionylmésitylène $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{OBr}^2$, crist. dans CHCl^3
en aig. f. à 122° (décomp.). Avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, il fournit 100 0/0 de
diphénylpropionylmésitylène $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{CH-CH}^2\text{-CO-C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)^2$, qui
ne donne pas d'oxime; son dérivé monobromé crist. dans CHCl^3
en aig. f. à 172° , traité par KOH, il fournit le *phénylbenzylidène-*

acétymésitylène $(C^6H^5)^2-C=CH-CO-C^6H^2(CH^3)^3$, crist. dans la ligroïne en lamelles jaune foncé f. à 104° , ne donnant pas d'oxime. — La *dynone* + C^2H^5MgBr fournit 44 0/0 de *méthylphénylvalérophénone* $C^2H^5-C(CH^3)(C^6H^5)CH^2-CO-C^6H^5$, liq. huileux dist. à 202° sous 18 mm.; *oxime*, dist. à 222° sous 15 mm. Avec C^6H^5MgBr il se forme 41 0/0 de *diphénylbutyrophénone*. — La *phénylbenzylidène-acétophénone* + C^2H^5MgBr donne 18 0/0 de *diphénylvalérophénone* $C^2H^5-C(C^6H^5)^2-CH^2-CO-C^6H^5$, huile incolore dist. à 252° sous 15 mm.; l'*oxime* a été préparée. — La *diphénylbenzylidène-acétophénone* $(C^6H^5)^2C=C(C^6H^5)-CO-C^6H^5$ (bromotriphénylpropiophénone + KOH) crist. dans l'éther acét. en aig. f. à 153° ; elle ne donne pas les réactions ordinaires des cétones; avec C^2H^5MgBr , il se forme au moins 30 0/0 d'un alcool tertiaire qui se transforme en carbure non saturé, il paraît aussi se former une cétone saturée, les produits n'ont pu être purifiés. Le *phénylbenzylidène-mésitylène* se comporte d'une manière analogue à la diphénylbenzylidène-acétophénone. — Le *benzoylphénylacétylène* + C^6H^5MgBr fournit l'*oxytriphénylpropine* avec un bon R., mais ne donne pas de cétone saturée.

P. CARRÉ.

Détermination de la constitution des dérivés isomériques des acides cétoniques orthocarboxylés; H. MEYER (*Mon. f. Ch.*, t. 28, p. 1231-1239; 30.11.1907). — *Constitution des éthers isomériques dérivés de l'acide o-benzoylbenzoïque*. — Dans un mémoire antérieur, on a montré que la pseudo-anilide de l'acide o-benzoylbenzoïque se dissout dans les alcalis; si l'on fait agir sur cette sol. le sulfate neutre de méthyle, on obtient un éther méthylique f. à 132° . Le groupe méthyle est fixé au carbonyle, et l'éther répond à la constitution (I); traité par l'acide acétique étendu bouillant, il perd de l'aniline et donne l'éther de l'acide o-benzoylbenzoïque.



Il crist. et f. à 52° ; la constitution de cet éther se trouve donc ainsi établie, ainsi que celle de tous les composés qui en dérivent.

On sait que jusqu'à présent il n'a été possible d'obtenir qu'une seule amide o-benzoylbenzoïque en partant des chlorures d'acide préparés au moyen du chlorure de thionyle et du perchlorure de phosphore. En traitant par l'aniline le chlorure provenant de la

réaction du perchlorure de phosphore sur l'acide *o*-benzoylbenzoïque, il se forme l'anilide vraie avec un rendement quantitatif.

A. WAHL.

Sur les propriétés des dérivés basiques du carbone; J. F. NORRIS (*Am. Chem. Journ.*, t. 38, p. 627-642; 11.1907). — Les auteurs étudient la basicité de quelques composés de la série du triphénylcarbinol et de quelques autres composés hydroxylés.

Le triphénylcarbinol est entièrement transformé en sel halogéné par HCl ($D=1,2$), HBr ($D=1,49$) et HI ($D=1,7$). — Le tri-*p*-tolylcarbinol est plus basique que le précédent, il est entièrement salifié par HCl ($D=1,12$); il forme avec l'acide nitrique ($D=1,42$) un *nitrate* $C(C^6H^4CH^3)^3.NO^3.2NO^3H$, tandis que le triphénylcarbinol n'en donne pas dans les mêmes conditions; il se dissout aussi plus facilement dans SO^4H^2 avec lequel il forme le *sulfate* $C(C^6H^4CH^3)^3.SO^4H.SO^4H^2$, aig. orangées.

Les composés dérivés du triphénylcarbinol sont bien des sels vrais, car la solution du chlorure dans l'acétone est conductrice et dépose à la cathode une substance rouge (probablement du triphénylméthyle); il est transformé par SO^4H^2 en sulfate avec dégagement de HCl.

L'auteur étudie aussi l'action des hydracides sur le diphenylcarbinol et sur l'alcool benzylique qui sont facilement transformés en chlorure, bromure et iodure correspondants, puis sur quelques alcools de la série grasse; il montre que les alcools méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, allylique, butyliques et isoamyliques, peuvent être transformés en chlorures, bromures et iodures avec un bon rendement par ébullition avec un grand excès d'un mélange d'hydracide et d'eau à point d'ébullition constant.

P. CARRÉ.

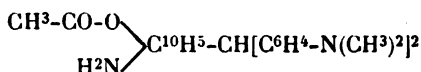
Sur une réaction entre les composés diazoïques et les colorants azoïques; A. LWOFF (*D. ch. G.*, t. 41, p. 1096 à 1097; 11.4.1908). — On a observé dans l'industrie que les composés diazoïques entrent dans certaines conditions comme substituants dans les colorants azoïques en déplaçant le résidu diazoïque. Cette réaction doit être analogue à celle qui donne lieu à la formation, observée par Griess, du phénoldisazobenzène au moyen de l'acide *p*-oxybenzoïque avec élimination de CO^2 . L'auteur a constaté, en effet, que lorsqu'on fait réagir le chlorure de *p*-nitro-diazobenzène sur l'acide β -naphtol-azo-*p*-benzènesulfonique, il y a élimination du groupe $SO^3H.C^6H^4.N^2$ et formation du *p*-nitrobenzène-azo- β -naphtol (ou rouge azophore) $NO^2.C^6H^4.N^2.C^{10}H^6.OH$.

L'auteur a étudié également la réaction du dérivé diazoïque de l'o.-chloro-p.-nitraniline sur l'acide β -naphtol-azo-p.-benzènesulfonique en rendant alcalin par la lessive de soude et en faisant digérer 1 à 2 heures au B.-M. et il a retiré du produit de la réaction le composé $\text{Cl} \text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$, f. 279°.

Ces recherches sont poursuivies.

F. REVERDIN.

Sur la constitution du produit de condensation acétylé du benzène-azo- α -naphtol avec le tétraméthyldiaminobenzhydrol ; R. MOEHLAU (*D. ch. G.*, t. 41, p. 989 à 990; 11.4.1908). — Dans un ancien travail avec Keijel (*Bull.* (3), t. 26, p. 14; 1901), il a été question d'un produit de condensation du benzène-azo- α -naphtol, que les auteurs ont considéré comme une hydrazone parce que son dérivé acétylé avait fourni à la réduction de l'acétanilide et un dérivé de l'aminonaphtol. En reprenant l'examen de cette réduction, d'après une observation de K. Auwers, l'auteur a constaté qu'il devait y avoir eu erreur dans son ancienne expérience et que le produit de condensation en question fournit à la réduction de l'aniline ainsi que le dérivé acétylé dans l'hydroxyle du p.-aminonaphtol-tétraméthyldiaminodiphénylméthane



L'objection qu'il avait faite à l'idée de considérer les composés p.-oxy-azoïques comme des dérivés du phénol était donc sans valeur.

F. REVERDIN.

Sur deux mono-oxy- α -naphtoflavonols ; St. von KOSTA-NECKI (*D. ch. G.*, t. 41, p. 788 à 786; 21.3.1908). — Les deux mono-oxy- α -naphtoflavonols décrits dans ce mémoire, constituent les dérivés moins hydroxylés que la matière colorante le dioxy-3'-4'- α -naphtoflavonol (*Bull.* (4), t. 2, p. 635; 1907). L'oxy-4'- α -naphtoflavonol, préparé avec l'aide de M. Engelsohn, a été obtenu en traitant l'anisylidène-2-acétyl-naphtol en sol. alcool. par HCl, ce qui fournit la méthoxy-4'- α -naphtoflavanone, aig. blanches, f. 148°; celle-ci a été transformée en dérivé isonitrosé, aig. jaunes f. 169-170°, dont la solution acétique bouillie avec de l'acide sulfurique à 10 0/0 donne le méthoxy-4'- α -naphtoflavonol, aig. jaunes, f. 249° (dérivé acétylé, aig. feutrées blanches, f. 196°). En faisant bouillir avec HI conc., le méthyle est éliminé et on obtient l'oxy-4'- α -naphtoflavonol, sous la forme de feuillets jaune pâle, f. 293°.

Cette substance teint le mordant d'alumine en jaune pâle, elle se dissout dans H^2SO^4 conc. en jaune faible doué d'une fluorescence vert jaune intense. Sa sol. dans la lessive de soude étendue est jaune avec fluor. verte. Son dér. acétylé est en aig. blanches, f. 181° .

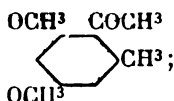
L'oxy-3'-naphtoflavonol, préparé avec l'aide de M. Wurzelmann d'une manière tout à fait analogue en partant du méthoxy-3'-benzylidène-acétyl-2-naphtol-1, crist. dans l'alcool en aig. jaune pâle, brillantes, prismatiques, f. 248° . Il teint le mordant d'alumine en jaune clair et se dissout dans H^2SO^4 conc. en jaune pâle, avec fluorescence lég. verdâtre; sa sol. dans la lessive de soude étendue est jaune, elle dépose par refroidissement le sel de sodium en aig. fines et jaunes; la solution alcaline très fortement étendue de l'oxy-3'- α -naphtoflavonol est douée d'une faible fluor. verte. Voir dans le mémoire original les propriétés des produits intermédiaires.

F. REVERDIN.

Synthèses dans le groupe de la flavone; J. TAMBOR (*D. ch. G.*, t. 41, p. 787 à 792; 21.3.1908). — (Voir *Bull.* (4), t. 2, p. 636; 1907). L'auteur a réussi à obtenir l'éther diméthylque de l'orcacétophénone en beaux crist.; il l'a combiné aux 3 acides oxy-benzoïques et à l'acide vératrique et transformé les dicétones obtenues en dérivés de la flavone. Il a ainsi fait la synthèse des dérivés suivants: (Avec M. Aronstamm): *Dioxy-1.2'-méthyl-3-flavone* en faisant bouillir avec HI conc. la méthyl-4-triméthoxy-2.6-2'-benzoyl-acétophénone obtenue elle-même par condensation de l'éther diméthylque de l'orcacétophénone avec l'éther méthylque de l'acide méthylsalicylique en présence de sodium. La dioxyméthylflavone en question est en aig. jaune verdâtre, f. $300-301^{\circ}$; elle est sol. dans la lessive de soude alcool. et dans H^2SO^4 conc. en jaune, elle ne teint pas les mordants. Elle donne par méthylation l'oxy-1-méthoxy-2'-méthyl-3-flavone, f. 156° . — (Avec M. Baranowski): *Dioxy-1.3'-méthyl-3-flavone* en partant du produit de condensation de l'éther diméthylque de l'orcacétophénone avec l'éther méthylque de l'acide m.-méthoxybenzoïque. Le composé dihydroxylé ci-dessus est en aig. soyeuses presque inc., f. 227° ; sol. dans H^2SO^4 conc. en jaune pur; il ne teint pas les mordants. Il donne par méthylation l'oxy-1-méthoxy-3'-méthyl-3 flavone. — (Avec M. Cukin): *La dioxy-1.4-méthyl-3-flavone*, préparée d'une manière analogue, est en aig. jaunes, feutrées, f. 295° , sol. en jaune dans H^2SO^4 conc., ne teint pas les mordants. A la méthylation, l'hydroxyle en 4' est seul méthylé. — (Avec M. Tomi): *Trioxy-1.3'-4'-méthyl-3-flavone* préparée en partant de la méthyl-4-tétraméthoxy-2.6.3'-4'-benzoyl-

acétophénone qu'on obtient elle-même par condensation de l'éther diméthylque de l'orcacétophénone avec l'éther méthylque de l'ac. vératrique; elle crist. dans l'alcool étendu en aig. jaune clair, f. 270°. sol. dans H²SO⁴ conc. en jaune pâle, dans la lessive de soude en jaune intense, teint le mordant d'alumine en jaune-verdâtre. Bouillie en sol. alcool. avec CHI et de l'alcali, elle donne de l'oxy-1-diméthoxy-3'-4'-méthyl-3-flavone, f. 147°. F. REVERDIN.

Sur l'éther diméthylque de l'iso-orcacétophénone; J. TAM-BOR (*D. ch. G.*, t. 41, p. 793 à 798; 21.3.1908). — En préparant l'éther diméthylque de l'orcacétophénone on avait obtenu par hasard une subst. fondant 40° plus bas. M. Comtesse a trouvé qu'elle se forme lorsqu'on ajoute une petite quantité d'acide acétique crist. en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'éther diméthylque de l'orcine en présence de chlorure d'aluminium ou quand on fait réagir en refroidissant l'anhydride acétique et le chlorure d'aluminium sur l'éther en question. Cette substance est l'éther diméthylque de l'iso-orcacétophénone



elle est en longues aig. blanches, f. 48°; il se forme en même temps dans la réaction son isomère qui est moins soluble dans la ligroïne et l'éther isomonométhylque, lequel crist. dans l'alcool étendu en aig. blanches, f. 79°.

L'auteur a fait avec ce nouveau composé les synthèses suivantes : (Avec M. Comtesse) : *Oxy-3-méthyl-1-flavone* en faisant bouillir avec HI conc. la dicétone obtenue par condensation de l'éther méthylque de l'acide benzoïque avec l'éther iso ci-dessus, en présence de Na. Il se forme en même temps de la *méthoxy-3-méthyl-1-flavone*, f. 115°. Quant au dérivé oxy, il crist. dans l'alcool en aig. blanches, f. 297°; il est fac. sol. dans NaOH étendue en jaune pâle, dans H²SO⁴ incolore avec fluor. bleue. — (Avec M. Baranowski) : *Dioxy 3-3'-méthyl-1-flavone*. Préparée en partant du prod. de condensation avec l'éther méthylque de l'acide m-méthoxybenzoïque, elle crist. dans l'alcool en petites aig. inc., f. 260° et se dissout dans H²SO⁴ conc. en jaune.

(Avec M. Tomi) : *Méthyl-1-trioxy-3.3'.4'-flavone* en partant de la dicétone dérivée de l'éther méthylque de l'acide vératrique; cette flavone crist. dans l'alcool étendu en aig. jaune verdâtre,

f. 258° et se dissout dans H^2SO^4 conc. en jaune verdâtre également; son *dérivé triacétylé* est en aig. fines et blanches, f. 188°.

F. REVERDIN.

Sur l'onocérine (onocol) (II) ; F. von HEMMELMAYR (*Mou. f. Ch.*, t. 28, p. 1385-1399 ; 30.12.1907). — L'acide onocérique décrit par l'auteur (*Bull.* (4), t. 2, p. 647) a été soumis à une investigation plus complète; le titrage indique un acide monobasique. Il en est de même de l'éthérification qui fournit un *éther méthylique* non cristallisé f. vers 74-80°. Pour connaître la fonction des autres atomes d'oxygène, on a fait réagir l'anhydride acétique; le produit obtenu n'est pas cristallisé et semble être un produit de déshydratation. Enfin, l'action du brome n'a pas donné d'indication précise; à froid en milieu acétique, il se forme une masse gélatineuse dont la teneur en brome est intermédiaire entre $\text{C}^{20}\text{H}^{30}\text{O}^4\text{Br}^2$ et $\text{C}^{20}\text{H}^{28}\text{O}^4\text{Br}^3$; à chaud, le produit renferme Br^4 .

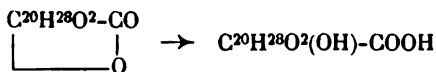
L'acide onocérique n'étant pas propre à établir la constitution de de l'onocérine, celle-ci a été soumise à l'oxydation permanganique. On obtient ainsi un composé amorphe f. à 65-70° et répondant à la formule $\text{C}^{26}\text{H}^{40}\text{O}^4$; l'acétylation par l'anhydride acétique donne un dérivé *diacétylé* amorphe; les deux autres atomes d'oxygène sont cétoniques car la phénylhydrazine donne une *dihydrazone*. On a appelé ce composé *dioxy-onocétone*. Si l'on oxyde l'onocérine par le permanganate en solution acétique bouillante on arrive à un acide $\text{C}^{26}\text{H}^{38}\text{O}^6$ amorphe dont le sel d'argent est également amorphe.

A. WAHL.

Marrubiine ; H. M. GORDIN (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 265-271 ; 2.1908). — Principe amer découvert dans le *marrubium vulgare* de Linné; l'auteur en a repris l'étude chimique. Matière fondant à 154°, 5-155°, 5 et bouillant à 297-299° sous 15 mm.; elle cristallise sous deux formes différentes de sa solution alcoolique. Elle est isomère avec les éthers menthylés des acides acétoxy- α phénylacrylique ($F = 51^\circ\text{-}52^\circ$) et benzoylacétique (liquide); $\alpha_D = +45,68$. Extrêmement peu soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'acétone, le chloroforme, l'alcool et le phénol chauds, la pyridine, etc. Ne réduit pas la liqueur de Fehling. Sa formule est $\text{C}^{21}\text{H}^{28}\text{O}^4$.

Par chauffage avec avec la potasse alcoolique, la marrubiine se transforme en acide marrubique $\text{C}^{20}\text{H}^{29}\text{O}^3.\text{CO}^2\text{H}$, fondant à 173°-174°. L'auteur, d'après l'étude du marrubate d'éthyle, pense que la

marrubiine est une lactone se comportant comme une lactone γ :



O. BOUDOUARD.

Examen chimique du *Micromeria Chamissonis*; F. B. POWER et A. H. SALWAY (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 251-265; 2. 1908). — Etude chimique de cette plante qui croît aux Etats-Unis, sur les côtes du Pacifique, sous forme d'une herbe rampante et odorante, et qui est employée en médecine. Au point de vue chimique, en plus de quelques huiles essentielles, résines et autres substances amorphes, elle renferme les composés suivants :

1° Xanthomicrol $\text{C}^{15}\text{H}^{10}\text{O}^4(\text{OH})^2$; $F=225^\circ$. Le dérivé diacétylé fond à 116° . Quantité obtenue : 0,2 0/0 du poids de la plante séchée à l'air. — 2° Micromérol $\text{C}^{35}\text{H}^{51}\text{O}^3\text{.OH, 2H}^2\text{O}$; $F=277^\circ$; $\alpha_D = +57^\circ$; quantité obtenue : 0,25 0/0. Le dérivé acétylé fond à 188° ; $\alpha_D = +47^\circ,1$. Le dérivé méthylé hydraté fond à 116° ; anhydre, il fond à 167° . — 3° Microméritol $\text{C}^{30}\text{H}^{43}\text{O}^3(\text{OH})^2, 2\text{H}^2\text{O}$; $F=294^\circ$; $\alpha_D = +61^\circ,4$; quantité obtenue : 0,05 0/0. Le dérivé mono-acétylé fond à 255° et le diacétylé à 204° . — 4° Carbone $\text{C}^{31}\text{H}^{64}$ (0,05 0/0); phytostérol $\text{C}^{27}\text{H}^{46}\text{O, H}^2\text{O}$ en petite quantité; glycérides des acides palmitique et arachidique; acides formique, acétique et butyrique à l'état libre; glucose en grande quantité.

L'huile essentielle obtenue par distillation directe (0,16 0/0) est brun jaunâtre; elle a une odeur aromatique agréable; $d_{20} = 0.9244$; $\alpha_D = -22^\circ 48'$.

O. BOUDOUARD.

Sur l'huile de curcuma; H. RUPE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4909-4910; 12.1907). — L'huile de curcuma fournit, par ébullition avec la soude concentrée, une *cétone* $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{O}$, dist. à $119\text{-}120^\circ$ sous 8 mm. (comparez avec le *Turmerol* de Jackson et Menke); *semi-carbazone*, f. à $119^\circ,5\text{-}120^\circ,5$; *oxime*, liq. dist. à 150° sous 11 mm.; elle donne avec les aldéhydes des prod. de condensation cristallisés. Oxydée par MnO^4K , elle fournit de l'*acide téréphthalique*, et de la *p-méthylacétophénone*; oxydée par BrONa elle fournit un *acide* $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^2$, f. à $33\text{-}34^\circ$, et une faible quantité d'un *oxy-acide* $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^3$, f. à 150° ; l'acide f. à $33\text{-}34^\circ$, oxydé par MnO^4K , donne un *acide dicarbonique* $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^4$, f. à 228° .

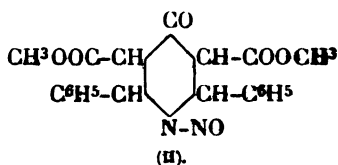
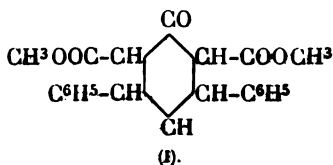
P. CARRÉ.

Sur la formation de phényl-1-méthyl-5-pyrrolidone par la réduction simultanée de l'acide lévulique et du nitrobenzène; Bruno EMMERT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 912-916; 3.1907). — La

réduction électrolytique du nitrobenzène (100 cc.) et de l'acide lévulique (25 gr.) (dans 56 cc. alcool à 96° + 8 cc. SO^4H^2 concentré, par un courant de 4-18 ampères par dmq., à 16-33°, avec électrodes de Hg) fournit à côté de l'acide valérique et de l'aniline, 40 0/0 de *phényl-1-méthyl-5-pyrrolidone*, $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{ON}$, crist. fus. à 52-54°, dist. à 320°, 5 sous 752 mm., à 178°, 5 sous 15 mm., soluble dans les solvants usuels, sauf l'éther de pétrole. La *phényl-1-méthyl-5-pyrrolidone* a été reproduite par la condensation de l'acide γ -bromovalérique avec l'aniline. Elle n'a pu être hydrolysée avec retour à l'acide γ -anilinovalérique.

P. CARRÉ.

Condensation des éthers de l'acide acétone-dicarbonique avec la benzaldéhyde à l'aide de l'ammoniaque; P. PÉTRENKO-KRITCHENKO et P. TSONEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 551-554; 1906, fasc. 3). — Un mélange de deux mol. de benzaldéhyde et d'une mol. d'éther méthylique de l'ac. acétone-dicarbonique, refroidi par de la glace et saturé de NH^3 sec, donne des cristaux de *diphénylpipéridone-dicarbonate de méthyle* (I) :



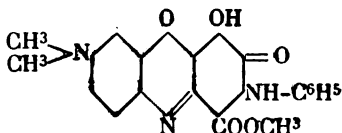
F. 144°-148°; sol. dans le chloroforme, le benzène, l'alcool bouillant, dans SO^4H^2 conc., insol. dans l'eau, donnant avec FeCl^3 une coloration rouge intense. Par action de NO^2H ou de NO sur la sol. alcoolique de cet éther, on obtient le dérivé nitrosé (II). F. 148°-149°. Traité en sol. benzénique par HCl gazeux, ce corps donne le chlorhydrate $\text{C}^{21}\text{H}^{23}\text{O}^5\text{ClN}$.

La condensation de l'éther éthylique de l'ac. acétone-dicarbonique donne des produits analogues.

A. CORVISY.

Contribution à la connaissance de l'anilide du colorant « prune »; E. GRANDMOUGIN et E. BODMER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 604-611; 7.3.1908). — L'anilide du colorant « prune » que l'on obtient par l'action de l'aniline sur le « prune » (éther méthylique de la galloxyaniline) a été peu étudiée jusqu'ici; comme d'autre part, l'action de l'aniline et des dérivés aminés sur le « prune » et sur la « corréine » a acquis une importance industrielle très grande, il a paru intéressant aux auteurs de chercher à déterminer

la constitution de l'anilide du prune. Ils arrivent à la conclusion qu'elle doit selon toute probabilité correspondre à la formule :



En effet, en condensant l'éther méthylique de l'acide dibromogallique avec la nitrosodiméthylaniline, on obtient un dérivé du prune dans lequel le brome se trouve à la même place que le résidu NHC^6H^5 de l'anilide, car il donne par l'action de l'aniline un composé identique à cette anilide.

L'anilide en question est en jolis prismes brillants et verts, violets par transparence ; elle est sol. dans l'alcool en violet, dans l'ac. sulfurique conc. en violet rouge. Le produit bromé qui lui correspond et dont il est question ci-dessus est en feuillets verts, violets par transparence, sol. en bleu dans l'ac. sulfurique conc.

Le *Bleu Céleste* (Cœlestinblau) B ou *Corréine* RR, d'une constitution analogue à celle du prune, fournit comme ce colorant une anilide bien cristallisée, dont la solution dans l'ac. sulfurique conc. est rouge fuchsine.

L'aniline est facilement éliminée de l'anilide du prune ; il suffit de la faire bouillir avec les acides pour obtenir le produit « hydroxylé » correspondant ; on hydrolyse le mieux l'anilide en la chauffant au B.-M. en sol. alcoolique avec de l'acide sulfurique conc. Le composé ainsi obtenu constitue une mat. col. pour mordant, il renferme deux groupes « hydroxyles » et fournit avec le sulfochlorure de benzène un éther disulfonique qui crist. dans le xylène en feuillets et se dissout dans l'ac. sulfurique conc. en bleu.

F. REVERDIN.

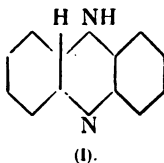
Sur l'o-amino-p oxydiphénylamine ; P. ULLMANN et M. FUKUI (*D. ch. G.*, t. 41, p. 624-626 ; 7.3.1908). — (Voir *Bull.*, (3), t. 30, p. 640 ; t. 32, p. 451 ; t. 36, p. 63.) Faisant suite à des recherches précédentes, les auteurs ont étudié l'oxydation d'un mélange d'o-phénylène-diamine et de phénol au moyen de MnO^2 ; ils ont trouvé qu'il se formait dans ces conditions une substance ressemblant aux indophénols et qui se transforme très facilement en o-amino-p-oxydiphénylanine. Le procédé consiste à introduire peu à peu en remuant et à une température de 5 à 10° dans une pâte de MnO^2 correspondant à 16 gr. de KMnO^4 , une sol. de 5 gr. de

phénol et 5^{gr},4 d'o-phénylènediamine dans 250 à 300 cc. d'eau ; le liquide se colore en violet, l'indophénol se dépose en cristaux brillants et cuivrés ; au bout d'une heure on ajoute une sol. conc. de 16 gr. de Na²S et on chauffe légèrement pour terminer la réduction. On filtre rapidement et on précipite la base par add. de NaHCO³. Le produit crist. après purification en aig. presque incolores, F. 149°,5. Sa solution alcaline est colorée en bleu par l'air, sa sol. chlorhydrique est col. en rouge puis en violet par FeCl³. Cette base se condense avec la phénanthrène-quinone en sol. acétique et sur addition de quelques gouttes de HCl pour donner le *chlorure d'oxyphényl-phénanthrophénazonium*, grosses aig. brun foncé, sol. dans l'ac. sulfurique conc. en rouge vineux. Le *nitrate* correspondant est en petits crist. rougeâtres. Lorsqu'on ajoute à la sol. chlorhydrique étendue d'oxy-aminodiphénylamine une sol. aq. de NO²Na, il se dépose de l'oxy-4'-phénylazimino-2-benzène qui après purification est en crist. incolores, F. vers 170°. Sa solution dans la lessive de soude étendue est incolore. F. REVERDIN.

Dihydrophénazines mono-acétylée et diacétylée ; M^{me} N. CHTCHERBINA (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 613-615 ; 1906, fasc. 3). — La dihydrophénazine (F. 212°) pulvérisée a été mélangée de 2 fois la quant. théorique d'anhydride acétique et abandonnée à la températ. ord. Au bout de qq. heures des cristaux clairs ont apparu sur la masse foncée et sur les parois du vase ; après trois jours de repos on a ajouté de l'alcool et séparé les cristaux par filtration.

Par cristallisation dans l'alcool, le résidu solide s'est divisé en deux composants : la phénazine, aiguilles jaunes, F. 171°, et des rhomboèdres incolores, F. 255°, qui ne sont autres que la mono-acétyldihydrophénazine de Tichvinsky et Volokhovitch. Ce composé se forme donc par acétylation à froid de la dihydrophénazine.

Les conditions de la réaction sont telles qu'il ne doit pas y avoir de changements dans les liaisons et l'on doit attribuer à la dihydrophénazine la formule non symétrique



La même substance se forme aussi par acétylation à chaud.

Bouillie pendant 3 heures avec un excès d'anhydride acétique, elle fournit de gros prismes blancs, F. 180°; c'est la diacétyldihydrophénazine.

A. CORVISY.

Constitution de la rosindone et de l'isorosindone; F. KEHRMANN et K. L. STERN (*D. ch. G.*, t. 41, p. 12 à 17; 18.1.1908). — Les auteurs ont étudié l'action de l'anhydride acétique sur la rosindone, l'isorosindone et leurs dérivés « leucos » pour répondre aux observations de Decker et Würsch (*Bull.*, (4), t. 2, p. 248) qui contestèrent la formule phénolbétainique attribuée à l'isorosindone et aux substances analogues. D'après les expériences dont il est rendu compte dans ce mémoire, l'isorosindone et la rosindone sont transformées, par ébullition avec l'anhydride acétique et le zinc en poudre, en produits de réduction acétylés : la *diacétyl-leuco-isorosindone*, feuilletts brillants, F. 215°, et la *diacétyl-leuco-rosindone*; celles-ci sont oxydées par FeCl_3 avec élimination d'un acétyle et il se forme d'une manière très nette les *sels doubles de chlorure de fer et des combinaisons acétoxy-azoniums*. Or, la même combinaison que celle dérivée ainsi de l'isorosindone prend naissance sous la forme de son *acétate* par addition directe d'anhydride acétique à l'isorosindone, avec ouverture du noyau phénolbétainique, tandis qu'avec la rosindone on n'a pas pu obtenir jusqu'ici, par ce moyen, une combinaison de ce genre.

L'isorosindone se comporte donc envers l'anhydride acétique exactement comme la naphtoprasindone. (Voir *Bull.* (3), t. 22, p. 649). Des combinaisons analogues à celles dont il a été question ci-dessus ont aussi été obtenues avec la méthyl-2-isorosindone. Les expériences des auteurs viennent donc à l'appui de la formule phénolbétainique.

F. REVERDIN.

Recherches sur les pyrimidines; H. L. WHEELER et C. O. JOHNS (*Am. Chem. Journ.*, t. 38, p. 594-602; 11.1907). — Synthèse de l'*acide cytosine carbonique-5*. — Le *chloro-6-éthylthio-2-pyrimidine-carbonate-5 d'éthyle* $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5) \\ \text{CCl}-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{N} \rangle \text{CH}$,

(éthylthio-2-oxy-6-pyrimidine-carbonate-5 d'éthyle + POCl_3) est une huile dist. à 203° sous 20 mm. Traité par l'ammoniaque alcoolique à froid, il fournit l'*amino-6-éthylthio-2-pyrimidine-carbonate d'éthyle*, crist. dans l'alcool en lamelles f. à 102°; à 168-178°, il se forme le *diamino-2.6-pyrimidine-carbonate-5 d'éthyle*, crist. dans l'alcool en aig. f. à 205-207°. — L'*acide amino-6-éthylthio-2-pyrimidine-carbonique-5*, crist. dans l'alcool en prismes, f. à 230°

(décomp.) ; chauffé avec HCl concentré, il fournit l'*acide cytosine-carbonique-5* $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \text{---} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \end{smallmatrix} \text{CH}$, décomp. à 256-257° ; cet acide, par ébullition avec SO_4H_2 à 20 0/0, fournit l'*acide uracile-carbonique-5* (décomp. à 277°) avec une petite quantité de cytosine ; celle-ci ne doit donc pas se trouver dans l'acide nucléique sous la forme d'un dérivé carboxylé en 5 ; à une température plus élevée, il se forme de l'uracile. Le *chlorhydrate* de l'acide cytosine-carbonique $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ crist. en prismes f. à 275-276° ; l'*éther éthylique* $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$ se décomp. vers 260-275° ; l'*amide* $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_4$ crist. en aig. qui ne présentent pas de pt de f. net.

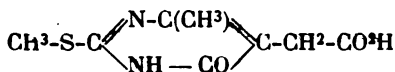
P. CARRÉ.

Recherches sur les pyrimidines ; H. L. WHEELER et C. F. SPEH (*Am. Chem. Journ.*, t. 38, p. 602-613 ; 11.1907). — *Synthèse de l'acide thymine-carbonique-5*. — Il résulte de ces recherches et des précédentes que l'uracile est le seul composé de la série des pyrimidines qui, dans l'acide nucléique, se trouve sous la forme d'un reste carboxylé en 5.

Le *formylsuccinate d'éthyle* $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \text{CH}(\text{CHO}) \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (condensation du formiate et du succinate d'éthyle en présence de Na) est une huile épaisse dist. à 158-160° sous 20 mm. Condensé avec la pseudothio-éthylurée, il fournit l'*oxy-6-éthylthio-2-pyrimidine-acétate-5 d'éthyle* $\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5) \text{---} \text{N} \\ \text{CO} \text{---} \text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{CH}$, crist. dans H_2O en prismes f. à 146-147°. L'*acide oxy-6-éthylthio-2-pyrimidine-acétique-5* crist. dans H_2O en tables quadratiques f. à 184° en dégageant CO_2 et $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$; *sel de K*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{SK}$, longues aig. — L'*acide chloro-6-éthylthio-2-pyrimidine-acétique-5* crist. dans l'alcool en prismes f. à 132° ; chauffé avec NH_3 alcool. à 140-150°, il donne l'*amide* $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$, f. à 214° ; à 170-180°, il se forme l'*amino-2-oxy-6-pyrimidine-acétamide-5*, prismes brunissant à 260-266°, décomp. à 280°. — L'*acide thymine-carbonique-5* $\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{CO} \text{---} \text{C}(\text{CH}_2 \text{---} \text{CO}_2\text{H}) \end{smallmatrix} \text{CH}$ (éthylthio-2-oxy-6-pyrimidine-carbonate d'éthyle + HCl concentré, 2 heures 1/2 au b.-m.) crist. dans H_2O en crist. microscop. décomp. vers 315-320° ; *sel de K* $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{K} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$, prismes ; *sel de Pb* $(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ ou 1 1/2 H_2O ; *éther éthylique*, crist. dans l'alcool en lamelles f. à 204-210°. L'acide n'est pas altéré par ébullition avec SO_4H_2 à 20 0/0 ; la thymine ne peut donc se trouver dans l'acide nucléique sous la forme d'un acide β -carboxylé en 5.

P. CARRÉ.

Recherches sur les pyrimidines ; synthèse de l'acide méthyl-4-uracile-acétique-5 ; T. B. JOHNSON et F. W. HEYL (*Am. Chem. Journ.*, t. 38, p. 659-670 ; 12.1907). — L'acide méthyl-4-uracile-acétique-5 a été préparé au moyen du produit de condensation de la pseudométhyl- ou de la pseudo-éthylthio-urée avec l'acétylsuccinate d'éthyle. Cette condensation fournit l'acide méthylthio-2-méthyl-4-oxy-6-pyrimidine-acétique-5



crist. dans l'alcool dilué en prismes qui se ramollissent à 260° et se décomposent à 270-272°. L'acide éthylthio-2-méthyl-4-oxy-6-pyrimidine-acétique-5 crist. dans le nitrobenzène ou le benzonitrile en longs prismes f. à 225° ; sel de $K^+ C^9H^{11}O^3N^3SK$, cristallisé ; éther éthylique $C^{11}H^{16}N^3O^3S$, crist. dans l'alcool en aig. f. à 163-165°. L'acide précédent, chauffé 4 heures à 170-180° avec l'ammoniaque alcoolique, fournit l'acide amino-2-oxy-6-méthyl-4-pyrimidine-5-acétique $NH^2\text{-C} \begin{array}{c} \nearrow \text{N-C(CH}_3\text{)} \\ \searrow \text{NH-CO} \end{array} \text{C-CH}_2\text{-CO}^2\text{H}$, crist. dans l'eau en aig. se décomp. à 322°. — L'acide chloro-6-éthylthio-2-méthyl-4-pyrimidine-acétique-5, $C^2H^5\text{-S-C} \begin{array}{c} \nearrow \text{N-C(CH}_3\text{)} \\ \searrow \text{N} = \text{CCl} \end{array} \text{C-CH}_2\text{-CO}^2\text{H}$

(acide oxy-6 + $POCl^3$), crist. dans l'eau en aig. f. à 118-119° (décomp.) ; amide, crist. dans l'eau en lamelles f. à 167° (décomp.). Cet acide, chauffé à 125-135° avec l'ammoniaque alcoolique, fournit l'ac. amino-6-éthylthio-2-méthyl-4-pyrimidine-acétique-5, crist. dans l'alcool en aig. f. à 221° ; à 167-180°, il se forme l'acide diamino-2.6-méthyl-4-pyrimidine-acétique-5, crist. dans l'eau en prismes f. à 279-280° (décomp.). — L'acide éthylthio-2-méthyl-4-oxy-6-méthyl-4-pyrimidine-acétique-5, porté à l'ébullition avec HCl , fournit l'acide méthyl-4-uracile-acétique-5 $CO \begin{array}{c} \nearrow \text{NH-C(CH}_3\text{)} \\ \searrow \text{NH-CO} \end{array} \text{C-CH}_2\text{-CO}^2\text{H}$, crist. dans l'eau en prismes qui se ramollissent à 329° et se décomp. à 340° ; chauffé 2 heures à 153-173°, avec SO^4H^2 à 20 0/0, il n'est pas altéré ; sel de $K^+ C^7H^7O^4N^3K, 3H^2O$, très sol. dans l'eau ; sel d' $Ag^+ C^7H^7O^4N^3Ag$, ppté gélatineux ; sel de $Ba^+ (C^7H^7O^4N^3)^2Ba, H^2O$, crist. en prismes ; sel de $Pb^+ (C^7N^7O^4N^3)^2Pb, H^2O$, crist. en lamelles ; éther éthylique $C^9H^{12}O^4N^3$, crist. dans l'alcool en aig. f. à 221-222° ; éther méthylique $C^8H^{10}O^4N^3$, crist. dans CH^4O en aig. f. à 280-282°.

P. CARRÉ.

Sur l'oxydation de la naphthazine par l'acide chromique. Relation entre les azines et les quinoxalines ; O. FISCHER et E. SCHINDER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 390 à 397 ; 8.2.1908). — La naphthophénazine a été transformée précédemment (*Bull.* (4), t. 2, p. 301) par les mêmes auteurs en phénylquinoxaline.

Les mêmes expériences ont été répétées avec succès avec les deux naphthazines. L' α - β -naphthazine sym. donne par oxydation en sol. acét. et au moyen de CrO_3 la *dicéto- α - β -naphthazine sym.*, aig. qui chauffées à 260° se colorent et fondent à 300° en se décomposant. Ce dérivé, traité au B.-M. par le zinc en poudre en présence d'un mélange d'acide acétique crist. et d'anhyd., donne le *dérivé diacétylé de la dioxynaphthazine sym.* ; par l'action de la lessive de soude conc. et à chaud, il fournit l'*o-carboxy- α -phényl-naphtoquinoxaline* qui se dissout dans H^2SO^4 conc. en rouge cerise et fond au-dessus de 300° en se décomposant. Cet acide, mélangé avec du sable et chauffé rapidement dans une cornue, distille en donnant une huile rouge jaune qui se concrète facilement et qui n'est autre que l' *α -phényl-naphtoquinoxaline* ; celle-ci se dissout en rouge foncé dans H^2SO^4 conc. et fond à 153° .

Les auteurs ont soumis aux mêmes réactions l' α - β -naphthazine asym. La dicétonaphthazine correspondante se dissout en rouge brun non fluorescent dans H^2SO^4 conc., se colore vers 240° et se décompose à une T. plus élevée. Son *oxime* crist. en aig. jaunes que l'acide sulfurique colore en rouge pourpre. Cette dicétone, de même que son isomère précédemment décrit, réagit avec l'*o*-phénylène-diamine. L'*o-carboxy- β -phényl-naphtoquinoxaline* correspondante est en longues aig. qui fondent à 246° en dégageant des gaz et qui se dissolvent dans H^2SO^4 conc. en rouge framboise ; la *β -phényl-naphtoquinoxaline* fond à 163° et se dissout en rouge sang dans H^2SO^4 conc.

F. REVERDIN

Sur les deux α - β -naphthazines ; O. FISCHER et H. STRAUS (*D. ch. G.*, t. 41, p. 397 à 400 ; 8.2.1908). — L' α - β -naphthazine sym. a déjà été préparée par P. Matthes (*Bull.* (3), t. 4, p. 751) en traitant la *benzène-azo- β - β -dinaphtylamine* par les acides, mais les auteurs ont employé avec avantage pour préparer ce colorant une méthode qui consiste à faire réagir le chlorure de diazobenzène sur la *β - β -dinaphtylamine* en solution dans la pyridine. La matière colorante se dépose en crist. rouges F. 139° . Ils ont préparé par la même méthode la *p-chlorobenzène-azo- β - β -dinaphtylamine*, aig. rouge violet F. 165° ; la *p-toluène-azo- β - β -dinaphtylamine*, aig. rouge cinabre F. 172° , ainsi que les dérivés correspondants de la

m-xylidine et des α et β *naphtylamines*; le premier fond à 130° et les deux autres à 204° et 205°. Tous ces colorants humectés avec de l'ac. acétique crist. et digérés au B-M avec HCl fournissent l' α - β -*naphthazine sym.* F. 243°; sa sol. dans la pyridine possède une belle fluor. bleue et sa sol. dans H²SO⁴ conc. est rouge à la lumière directe, bleue à la lumière réfléchie.

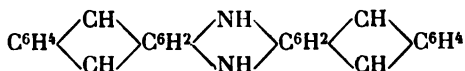
En faisant bouillir l' α - β -*naphthazine sym.* avec un mélange d'ac. acétique crist. et d'anhyd. acétique additionné de zinc en poudre jusqu'à décoloration, on obtient la *monoacétyl-dihydro- α - β -naphthazine sym.*, prismes jaunes F. 228°.

L' α - β -*naphthazine asym.* a été préparée par la méthode de Witt (Bull. (2), t. 47, p. 538) au moyen de la β -naphthoquinone et de l' α - β -*naphtylène-diamine*, mais en employant pour la purification la pyridine comme dissolvant; cette modification a permis aux auteurs de constater que contrairement à ce que l'on avait admis jusqu'ici, il se forme dans cette réaction une quantité considérable de l'isomère sym. qu'on retrouve dans la pyridine de crist. Le dérivé asym. pur fond à 284°.

F. REVERDIN.

Produits de réduction de l'indanthrène; R. SCHOLL, H. BERBLINGER et A. KUNZEL (D. ch. G., t. 40, p. 933-939; 3.1907).

— La réduction de l'indanthrène par la poudre de Zn et la soude, fournit la *N-dihydro-1:2:1':2'-anthrazine*



crist. rouges d'aspect métallique, qui, à 360°, se transforment en anthrazine avec dégagement d'hydrogène. *Sulfate d'anthrazine* C²⁸H¹⁶N², SO⁴H², aig. microscopiques, rouge brun; *picrate* C²⁸H¹⁶N²(C⁶H³O⁷N³)², aig. rouges.

L'anthrazine traitée par NO³H (D=1,4) donne une *pentanitrotétra-oxy-anthrazine* C²⁸H¹¹O¹⁴N⁷ qui n'a pu être purifiée complètement.

L'*octobromo-anthrazine* C²⁸H⁸N²Br⁸ (anthrazine + Br à 100°, 6 heures), déposée de sa solution dans le nitrobenzène, est jaune.

La coloration présentée par la dihydro-anthrazine montre de nouveau que les liaisons orthoquinoidiques de l'anthracène sont bien chromophores. Pour distinguer la *N*-dihydro-anthrazine et la *N*-dihydro-anthraquinone-azine (indanthrène), ainsi que les produits colorés analogues de cette série, des dérivés de réduction incolores, les auteurs affectent le préfixe *chromohydro-* aux premiers, et le préfixe *leucohydro-* aux seconds.

P. CARRÉ.

Rectification; R. BAUER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 450, 8.2.1908). — La p.-méthylisatine fond à 180°, comme Ostromilensky l'avait constaté (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4972), et non à 155°, comme il a été indiqué par erreur dans un mémoire précédent de l'auteur (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2650).

F. REVERDIN.

Sur les matières colorantes indigoïdes; P. FRIEDLAENDER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 772 à 777; 21.3.1908). — Les synthèses qui ont été exécutées jusqu'ici dans la série de l'indigo ont donné lieu à la formation de colorants dimoléculaires symétriques (ex. thio-indigo, dérivés de la coumaranone et de l'oxy-iso-carbostyryle); de nouvelles recherches ont montré à l'auteur que l'on pouvait aussi préparer des colorants asymétriques et que l'on pouvait employer à cet effet un grand nombre de composés qui renferment, comme l'indoxyle et le thio-indoxyle, un groupe susceptible de réagir, comme $\text{-CO-CH}_2\text{-}$ ou -C(OH)=CH- dans un complexe à chaîne fermée, tels que le dicéto-indène, les naphthols, divers phénols comme la résorcine et ses dérivés, la m.-oxydiphénylamine, etc. L'auteur propose d'appeler *colorants indigoïdes* les substances qui renferment le groupement $\left(\overset{\text{CO}}{\underset{\text{X}}{\text{>}}}\text{C}=\text{C}<\overset{\text{CO}}{\underset{\text{Y}}{\text{<}}}\right)$ dans lequel le complexe à chaîne fermée peut appartenir à la série grasse ou à la série aromatique et où X et Y représentent C-N-S-O. En ce qui concerne la nomenclature de ces composés, il propose de s'en tenir à la disposition préconisée par Jacobson et consistant à prendre comme base la substance mère la plus pauvre en oxygène; le thio-indigo, par ex., serait le bis-thionaphtène-indigo. Les propriétés et la stabilité des colorants indigoïdes sont fortement influencées par la nature des groupements d'atomes en chaîne fermée qu'ils renferment.

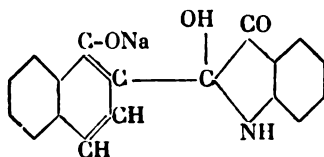
L'auteur décrit le *naphthalène-indol-indigo* qu'il a préparé en faisant réagir le chlorure d'isatine en sol. dans le benzène sur l' α -naphthol; il crist. en prismes ou en aig., f. vers 240°; il est plus fac. sol. dans les dissolvants org. habituels que l'indigo; bouilli en suspension fine avec une sol. de Na_2CO_3 , il se transforme très lentement en une combinaison sodique sol. qui régénère la mat. col. par add. d'acide.

Le *thio-2-naphtène-indol-2-indigo* préparé par l'action de l'indoxyle sur le dibromo-oxy-thionaphtène en sol. acétique et à chaud est en aig. rouge violet, se sublimant à une haute température en aig. bleu violet.

Le prof. S. M. Eder a examiné les spectres d'absorption de ces deux colorants ainsi que celui du bis-thionaphtène-indigo.

F. REVERDIN.

Action des alcalis sur l'indigo et sur les colorants indigoides ; P. FRIEDLAENDER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 1035 à 1039 ; 11. 4.1908). — On sait que l'indigo se combine non seulement avec les acides forts, mais aussi avec les alcalis forts pour donner des combinaisons du genre des sels, et que les alcalis concentrés, en réagissant à chaud, décomposent la molécule avec formation d'acide anthranilique. La plus grande partie des colorants indigoides se comportent envers les alcalis de la même manière que l'indigo, il se forme d'abord des sels et par une action plus énergique il y a décomposition. On constate cependant des différences quantitatives importantes ; tandis que le bithio-2-2-naphtène-indigo et le thio-2-naphtène-1-indol-2-indigo sont assez stables envers la lessive de soude, le naphtalène-2-indol-2-indigo est dissous sans changement par une solution étendue de lessive de soude avec une coloration verte et il est facilement décomposé à l'ébullition ; il en est de même avec plus de facilité encore du naphtalène-1-indol-2-indigo. La présence de groupes substituants a aussi une influence sur la stabilité envers les alcalis ; l'acide indigo-disulfonique est plus facilement attaqué que l'indigo ; en revanche, le méthoxy-4-naphtalène-2-indol-2-indigo est plus stable que le colorant non méthoxylé. L'auteur suppose que H.ONa pourrait s'additionner dans le cas du naphtalène-2-indol-2-indigo de la manière suivante :

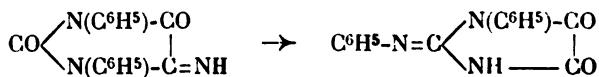


et il a constaté que la lessive de soude à 10 0/0 décompose ce colorant à l'ébullition en acide anthranilique et oxy-1-naphtal-déhyde-2, ce qui vient à l'appui de son hypothèse. Cette aldéhyde sur laquelle il reviendra, donne avec le sulfate de méthyle un dérivé méthoxylé en prismes blancs, f. 47°. Le naphtalène-1-indol-2-indigo se décompose encore plus fac. que son isomère par l'action de la lessive de soude et fournit à côté de l'ac. anthranilique l'aldéhyde β -naphtalique connue, f. 82°. L'auteur a encore examiné à ce même point de vue d'autres colorants indigoides qui se sont comportés de la même manière.

Quelques colorants p.-quinoïdiques réagissent dans le même sens ; tel est le cas du colorant obtenu par l'action du chlorure d'isatine sur l' α -naphthol qui a donné l'oxy-4-naphtaldéhyde-1 et le colorant analogue du chloro-2- α -naphthol qui a fourni la chloro-2-oxy-4-naphtaldéhyde-1. L'auteur reviendra sur les propriétés de ces nouvelles aldéhydes.

F. REVERDIN.

Action de l'acide cyanhydrique sur l'isocyanate de phényle ; W. DIECKMANN et Heinrich KAMMERER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3737-3743 ; 9.1907). — L'isocyanate de phényle fixe 1 mol. HCN, pour donner la cyanoformanilide qui se condense avec une seconde molécule d'isocyanate pour former l'*acide diphényl-1-3-imino-4-parabanique*. Cet acide sous l'influence de l'éthylate de Na se transpose en *acide phényl-1-phénylimino-2-parabanique*,



crist. dans l'alcool ou dans l'acide acétique dilué en prismes incol. fus. à 225°, peu sol. dans l'alcool, l'éther, C^6H^6 et CHCl_3 , sol. dans l'acétone, et dans les alcalis. Traité par HCl concentré il fournit l'*acide monophénylparabanique* fus. à 209-210°.

D'une manière analogue, l'oxalyldiphénylguanidine sym. se transforme sous l'influence de l'éthylate de Na en oxalyldiphénylguanidine asym.

L'acide phényl-1-phénylimino-2-parabanique a été reproduit par la condensation de la diphénylguanidine avec l'éther oxalique, ce qui démontre sa constitution. — L'acide phénylparabanique s'obtient aussi par condensation de la phénylurée avec l'éther oxalique. — La condensation de l'acide diphényl-1.3-imino-4-parabanique avec l'isocyanate de phényle (1 mol.), ou de la cyanoformanilide avec l'isocyanate de phényle (2 mol.) fournit le *phényluréthane de l'acide diphényl-1.3-imino-4-parabanique*

$\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{-CO} \\ \diagdown \text{N}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{-C=N-CO-NH-C}^6\text{H}^5 \end{array}$ crist. dans un mélange d'alcool et d'acétone en aig. fus. à 233°, très peu sol. dans les solvants usuels ; elle est décomp. par HCl en acide diphénylparabanique (fus. à 204°), et phénylurée ; par ébullition avec l'acide acétique elle fournit de l'acide diphénylparabanique, de l'aniline, CO^2 et NH^3 , ce qui s'explique par une décomposition de la phénylurée en NH^3 , CO^2 et aniline, ainsi qu'il a été démontré.

P. CARRÉ.

Albumines de l'œuf de dinde; V. VORMS (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 597-607; 1906, fasc. 3). — L'auteur a extrait de l'œuf de dinde une albumine cristallisée qui présente dans sa composition et ses propriétés la plus grande ressemblance avec l'albumine cristallisée de l'œuf de poule; toutefois, il y a quelques différences : l'albumine crist. de l'œuf de dinde a un p.-rot. gauche un peu supérieur à celui de l'albumine de l'œuf de poule et sous l'influence de l'eau, elle devient amorphe. Il semble que ces deux corps soient des isomères.

A. CORVISY.

L'hydrolyse des sels de Na de la caséine; L. L. van SLYKE et D. D. van SLYKE (*Am. Chem. Journ.*, t. 38, p. 619-626; 11.1907). — On sait que la neutralisation de la caséine exige des quantités d'alcali variables avec l'indicateur employé. Lagneur et Sackur (*Bull.* (3), t. 30, p. 1281; 1903) admettent que la neutralisation exacte est atteinte en présence de phtaléine du phénol. L'étude de la conductibilité électrique d'une solution de soude additionnée de quantités croissantes de caséine ne confirme pas cette manière de voir. En effet, si l'on construit une courbe en portant en ordonnées les conductibilités et en abscisses les quantités de caséine ajoutées à 100 cmc. de NaOH N/100, on trouve que le minimum observé ne correspond pas à la neutralisation en présence de phtaléine.

P. CARRÉ.

Variations de la quantité de caséine dans le lait de vache; E. B. HART (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 281-284; 2.1908). — Etude comparative du lait de diverses régions. Dans le lait de vache, le rapport entre la caséine et la graisse est variable; il est particulièrement fonction de l'animal producteur. Une détermination directe de la graisse et de la caséine est nécessaire pour déterminer la valeur du lait de chaque vache au point de vue de la fabrication du fromage.

O. BOUDOUARD.

Sur la désamido-édestine; W. TRAXL (*Mon. t. Ch.*, t. 29, p. 59-68; 31.1.1908). — Les travaux de Skraup et de ses élèves ont montré que les protéines soumises à l'action de l'acide nitreux fournissent des désamidoprotéines. Celles-ci se distinguent des corps primitifs par le fait que dans leurs produits de dédoublement par hydrolyse on ne trouve plus de lysine. Si l'on traite l'édestine provenant de la graine de chanvre par l'acide nitreux, on constate

que la désamido-édestine ainsi obtenue renferme environ 1 0/0 d'azote de plus que le produit primitif :

Edestine.....	C, 51.05;	H, 6.81;	N, 18.92;	S, 1.06
Désamido-édestine....	C, 51.12;	H, 6.94;	N, 19.61;	S, 1.03

L'hydrolyse de l'édestine par H^2SO^4 étendu fournit les produits suivants, isolés par la méthode de Kossel et Kutscher : histidine 1.87, arginine 12.04, lysine 1.15. La désamido-édestine traitée de la même manière donne : histidine 2.18, arginine 1.5, lysine 0. Il en résulte que, dans ce cas comme dans ceux étudiés précédemment, la lysine a disparu et que, de plus, l'arginine a considérablement diminué.

A. WAHL.

CHIMIE ANALYTIQUE

Détermination de petites quantités de fluor ; G. STEIGER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 219-225 ; 2.1908). — La méthode est basée sur ce que le fluor a la propriété de décolorer la solution jaune obtenue en oxydant une solution de titane par l'eau oxygénée ; on opère par comparaison en employant la méthode colorimétrique. Cette méthode permet de doser rapidement quelques centièmes 0/0 de fluor, et peut être utilisée jusqu'à la teneur de 2 0/0.

O. BOUDOUARD.

Séparation du fer et de l'indium ; F. C. MATHERS (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 209-211 ; 2.1908). — Le fer est précipité en solution acétique par le nitroso- β -naphтол. Sur des prises d'essai de quelques décigrammes d'oxyde d'indium auxquels on ajoutait quelques centigrammes d'oxyde ferrique, on trouve dans l'oxyde d'indium séparé, des quantités d'oxyde de fer variant de 0,1 à 0,4 0/0. Opérant dans des conditions analogues, il y a toujours de l'indium entraîné avec le fer (moins de 0,5 0/0).

O. BOUDOUARD.

Détermination volumétrique du zinc ; Wm. H. KEEN (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 225-232 ; 2.1908). — L'auteur précise les conditions d'emploi de la méthode au ferrocyanure de potassium qu'il applique au dosage du zinc dans le métal commercial et les

minerais, qu'il y ait ou non du manganèse, dans les laitons et les alliages d'aluminium.

O. BOUDOUARD.

Séparation électrolytique de l'argent et du cuivre ; H. W. GILLET (*Chemistry*, t. 12, n° 1, p. 26-27 ; 1.1908). — L'auteur discute les conditions de séparation des métaux dans une solution de tartrate d'ammoniaque et propose la méthode suivante :

L'argent est séparé en opérant avec une anode rotative, dont le mouvement sera d'autant plus rapide que la température sera plus basse, sous une tension de 1,35-1,50 volt et une intensité de 0,45 amp. par dmq. Dans la liqueur, pour doser le cuivre, l'auteur recommande le procédé ci-dessous : acidifier la solution par HCl, chauffer presque à l'ébullition, précipiter le cuivre par H₂S, filtrer le sulfure, le dissoudre dans l'acide nitrique contenant un peu d'acide sulfurique, séparer le soufre et électrolyser avec une anode tournant rapidement et une densité de courant de 2 à 4 amp. par dmq.

O. BOUDOUARD.

Détermination électrolytique de petites quantités de cuivre ; E. E. FREE (*Chemistry*, t. 12, n° 1, p. 28-29 ; 1.1908). — Avec une électrode en fil de platine, convenablement disposée, d'une masse de 0^{sr},3 environ, en employant un courant de 1,8 volts et 0,01 ampère, l'auteur peut doser électrolytiquement des quantités de cuivre variant de 0,1 à 0^{msr},5.

O. BOUDOUARD.

Théorie et pratique de la détermination iodométrique de l'acide arsénieux ; E. W. WASHBURN (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 31-46 ; 1.1908). — Étude critique de cette importante méthode analytique au point de vue physico-chimique. On trouvera au mémoire original les modes de préparation et de conservation des solutions, ainsi que les précautions à prendre lors des opérations analytiques.

O. BOUDOUARD.

Détermination du benzène dans le gaz d'éclairage ; L. M. DENNIS et E. S. Mc CARTHY (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 233-247 ; 2.1908). — Une solution ammoniacale de cyanure de nickel absorbe quantitativement le benzène contenu dans des mélanges d'air et de benzène ou dans le gaz d'éclairage ordinaire ; elle n'absorbe pas de quantités mesurables d'éthylène ou d'autres hydrocarbures, sauf ceux absorbables par la potasse.

La méthode de Morton (emploi de l'acide sulfurique de $d=1,84$) ne donne pas de résultats constants même si les conditions sont

les mêmes ; les résultats sont très différents si les conditions sont changées. L'éthylène et le benzène sont simultanément absorbés par l'acide sulfurique, et du liquide, il est impossible d'extraire quantitativement le benzène.

O. BOUDOUARD.

Détermination analytique de la gliadine ; W.E. MATHEWSON (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 74-81 ; 1.1908). — La quantité de matière azotée extraite par l'alcool dilué varie avec la concentration de l'alcool, les proportions relatives de farine et d'alcool, les quantités relatives des matières non azotées (acides et sels) de la farine. L'auteur fait à ce point de vue une étude critique de la méthode.

Le phénol anhydre dissout une grande quantité de matière protéique, qui n'est pas uniquement constituée par de la gliadine.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE INDUSTRIELLE

Effet du gaz d'éclairage sur la corrosion des tuyaux en fonte mis en terre ; Wm. L. DUDLEY (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 247-250 ; 2.1908). — Expériences comparatives faites avec différentes terres prises en divers endroits de la cité de Nashville sur des tuyaux de fonte, la terre agissant seule on étant saturée avec du gaz d'éclairage. Dans la première série, les résultats montrent que la corrosion est due au chlore contenu dans la terre ; dans la deuxième série, on constate très nettement que le gaz a une action retardatrice sur la corrosion du métal (diminution de 50 0/0).

O. BOUDOUARD.

CHIMIE GÉNÉRALE

Chimie et physique dans Platon; E. O. von Lippmann (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 513-544; 20.12.1907).

L'alchimie chez les arabes; E. WIEDEMANN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 65-87; 20.7.1907 et p. 105-123; 7.8.1907).

Théorie des bases; A. WERNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4133-4146; 1907). — Les sels des hydroxométalamines, c'est-à-dire ceux dans lesquels l'hydroxyle est directement lié au métal, ont une importance particulière, en ce qu'ils permettent d'expliquer par analogie le rôle considérable joué par l'hydroxyle dans les composés minéraux.

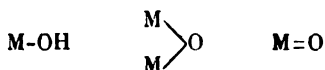
En s'appuyant sur les nombreuses données expérimentales qu'il a publiées précédemment, l'auteur considère que les sels hydroxo, mis en solution dans l'eau, restent inaltérés, pour une part, et se transforment, pour l'autre, en bases aquo, qui agissent comme des bases véritables. Entre les combinaisons hydroxo et les combinaisons aquo, il y aurait le même rapport qu'entre un anhydride et un acide; les premières seront appelées des « anhydrobases », les secondes, des « aquobases ».

Appliquons la même distinction aux hydroxydes métalliques; nous en tirons les définitions suivantes :

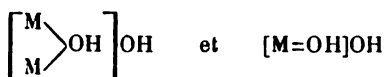
1° Est une anhydrobase, tout corps combinable à l'eau, en formant un hydrate, qui se dissocie au sein de l'eau en ion positif complexe et en ion hydroxyle;

2° Est une aquobase ou une base tout court, toute combinaison formée par addition d'eau et qui se dissocie au sein de l'eau, en donnant des ions hydroxydes.

Il existe trois catégories principales d'anhydrobases, se rattachant aux éléments oxygène, azote, phosphore. Les hydroxydes métalliques appartiennent aux anhydrobases de l'oxygène et sont classés en trois groupes, fondés sur le mode de liaison de l'oxygène :



Les deux derniers groupes auront pour aquobases



L'auteur s'appuie sur cette conception pour éclaircir le phénomène de la salification; il examine l'influence de la nature des acides et des bases sur la stabilité et l'existence du sel formé, la filiation des aquobases aux anhydrobases et relie le degré d'énergie d'une base à l'affinité du groupe OH qu'elle renferme pour l'ion hydrogène.

Ces vues théoriques si importantes sont défendues par des arguments ingénieux, mais qui sont tous fondés sur l'analogie avec les métalamines. Aussi est-il difficile d'en apprécier la valeur, pour qui n'a pas une connaissance très familière de ces combinaisons.

H. COPAUX.

Sur les relations entre un solvant et la substance à dissoudre; I. OSTROMYSSLENSKY (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 264-267; 12.9.1907). — L'étude de la solubilité des comp. organiques permet d'énoncer les propositions suivantes: En ce qui concerne les solvants employés couramment, tels que l'eau, l'éther, l'alc. etc., qui n'ont aucun rapport avec la constitution de la substance à dissoudre, on observe que la plupart des membres d'une classe déterminée de comp. organiques sont sol. ou insol. dans un de ces solvants. Au contraire, tous les comp. se dissolvent toujours dans des solvants qui possèdent une constitution plus ou moins voisine. Ainsi tout comp. se dissout dans ses homologues; tous les comp. stéréo-isomères sont sol. l'un dans l'autre; toutes les combin. polysubstituées d'un même comp. se dissolvent l'une dans l'autre, si l'on substitue un seul et même radical. L'auteur donne de nombreux exemples à l'appui de ces propositions.

F. MARCH.

Vitesse de solubilité des corps solides; M. L. BRUNER et St. TOLLOCZKO (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 58-71; 28.10.1907) (IV). — Suite des travaux des auteurs parus dans le *Bull. Ac. Sc. Cracovie*, 1903, p. 555; *Zeit. anorg. Chem.*, t. 35, p. 29; 1903; *Bull.* (3), t. 32, p. 199; *Journ. de Ch. Phys.*, t. 3, p. 625; 1905). La formule de Noyes-Whitney (*Zeit. phys. Chem.*, t. 23, p. 689; 1897; mémoire non-extrait) s'applique non seulement dans le cas de corps peu solubles comme ceux déjà étudiés, mais aussi, con-

trairement aux données de J. Schür (*Journ. de Ch. Phys.*, t. 2, p. 245, 1904), dans le cas de composé fac. solubles, comme le sel gemme.

Le principe de la méthode expérimentale consiste à faire couler le solvant à la surface d'un cristal naturel. Quelle que soit la partie du cristal en contact avec le solvant, la vitesse de dissolution paraît constante : la dissolution, entre autres, est la même suivant les faces du cube, celles de l'octaèdre et celle du rhombododécaèdre.

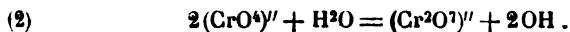
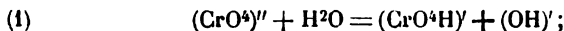
V. THOMAS.

Solubilité de l'iodure de potassium dans l'eau et de l'eau dans l'iodure de potassium à basse température ; R. KREMANN et F. KERSCHBAUM (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 218-222 ; 25.11. 1907). — Les auteurs ont étudié la façon dont se comportent à basse T. les sol. d'iodure. En particulier, ils ont déterminé les points de congélation des sol. et construit les courbes de fusion du binaire KI-H²O pour des teneurs en KI comprises entre 19 et 39 0/0. Pour une concentration intermédiaire, ils ont observé un point d'eutexie (T = -23°,1, teneur en KI, t = 52°,0). Il ne se forme pas d'hydrate, comme on l'observe avec NaI. Ces conclusions concordent sensiblement avec celles de Meusser (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 44, p. 79 ; *Bull.* (3), t. 34, p. 1314) puisque ce savant a donné T = -20°,5 et t = 51°,8.

V. THOMAS.

Etat des chromates et bichromates en solution aqueuse : John LUNDBERG (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 55, p. 426-436 ; 12.10. 1907). — Comparer Abegg et Cox, (*Zeit. phys. Chem.*, t. 48, p. 725 ; *Bull.* (3) t. 36, p. 154 ; Sand et Kaestle, *Zeit. anorg. Chem.*, t. 52, p. 101 ; *Bull.*, (4) t. 2, p. 251 ; Spitalsky, *Zeit. anorg. Chem.*, t. 53, p. 184 ; *Bull.*, (4) t. 4, p. 197). — Pour déterminer la constitution des sol. aqueuses de chromate et de bichromate, l'auteur a étudié d'une part l'hydrolyse des sol. de chromate, d'autre part la conductibilité des sol. de bichromate.

Hydrolyse des sol. de chromate de K. — L'étude en a été faite par la méthode de Shields (*Zeit. phys. Chem.*, t. 12, p. 167 ; mesure de la vitesse de saponification de l'acétate d'éthyle par la sol. de chromate). Cette hydrolyse peut être représentée par l'une des deux équations.



Les constantes d'équilibre

$$K_1 = \frac{(\text{CrO}^+\text{H})' \cdot (\text{OH})'}{(\text{CrO}^+)''}; \quad K_2 = \frac{[(\text{Cr}^{2+})']^{1/2} [(\text{OH})]'}{(\text{CrO}^+)''};$$

ont des valeurs si variables qu'il est difficile d'opter pour l'équation (1) ou l'équation (2). Toutefois les mesures de conductibilité semblent indiquer l'équation (1) comme plus vraisemblable. En adoptant pour K la moyenne de 34 expériences, $1,368 \times 10^{-7}$, le calcul montre qu'en solution N/10 le chromate de K n'est que très faiblement hydrolysé [0,012 0/0], et qu'avec le bichromate, l'hydrolyse atteint 0,094 0/0.

L'auteur pense que les solutions de bichromate contiennent surtout des ions $\text{CrO}^+\text{H}'$; Spitalsky (*loc. cit.*) admet comme constituants principaux $(\text{CrO}^+)''$ et K' .

V. THOMAS.

Détermination de la densité de vapeur à très haute température; H. V. WARTENBERG (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 320-336; 14.12.1907). — L'auteur, à l'aide d'un dispositif qu'on trouvera décrit dans le mémoire original, a effectué un certain nombre de déterminations qui sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Corps	Poids moléculaire.	Temp.	P. d'ébul.	Observation.
Sb	128	2070		Chaleur de dissociation de la molécule diatomique 80000 cal.
Bi	224	2070		
S	50	2070		
Se	120	2070		
Te	166	2070		
Hg	200	entre 360 et 2070		Chaleur de dissociation de la molécule diatomique 90000 cal.
Ag	108	2100	2070*	
Pb	220	1600-1870	1580	
Tl	220	1320-1690	1280	
Zn	68	1200-2070		
NaCl	60	1970		Molécule monoatomique à l'état de vapeur.
KCl	84	1980		
CO ²	44	1980		
H ² O	18	1970		
SO ²	64	1950		
{ Cu-Au-Al Mg-Sn			> 2200	Aucune dissociation sensible n'a été observée.

V. THOMAS.

Emploi des sels hydratés fondus comme dissolvants dans les déterminations cryoscopiques (II); J. LIVINGSTON, R. MORGAN et P. T. OWEN (*Zeit anorg. Chem.*, t. 56, p. 167-172; 25.11.1907). — Les auteurs ont employé $(\text{AzO}^3)_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, $(\text{AzO}^3)_2\text{Mn} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ et $(\text{AzO}^3)_2\text{Zn} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ comme dissolvants. Ces sels fondent respective-

ment à 42°,31, 34°,81 et 44°,07. Les constantes cryoscopiques sont de 59.4, 67.4 et 58.6.

A quelques exceptions près, les poids moléculaires trouvés dans ces dissolvants concordent avec les formules admises en sol. diluée, mais ces poids mol. augmentent en même temps que la concentration.

Les chaleurs de fusion, calculées d'après la formule $K = \frac{T^2}{w} 0.02$ sont de 34.3 cal. gr. pour $(\text{AzO}^3)^2\text{Zn} \cdot 3 \text{ aq.}$ à 44°,07 et 28.09 cal. gr. pour l'azotate de Mn à 34°,81.

V. THOMAS.

L'état colloïdal, propriété générale de la matière ; I. VEIMARN (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 624-656 ; Proc.-verb. des séances ; 1906, fasc. 4). — Long mémoire qu'il est impossible de résumer, où l'auteur discute les relations des états cristallin, amorphe et colloïdal.

D'après ses observations sur le mécanisme de la séparation des précipités par voie de double décomposition de solutions à divers degrés de sursaturation, il trouve que l'état dit amorphe est la continuation immédiate de l'état cristallin ; les particules d'un dépôt amorphe représentent des individus cristallins irrégulièrement limités ou des ensembles de ces individus, mais dont les dimensions sont toujours ultra-microscopiques ; les dimensions, de même que l'irrégularité de la forme extérieure, sont toujours sous la dépendance du degré de sursaturation des solutions qui produisent ces précipités.

Quant à la nature de l'état colloïdal, les expériences de l'auteur et la discussion des résultats déjà obtenus conduisent à cette conclusion que la solution colloïdale est une solution sursaturée qui, soit en raison du degré exagéré de sursaturation, soit en raison du peu de tendance à la cristallisation, soit pour ces deux causes à la fois, ne se différencie pas en parcelles distinctes de substance solide.

A. CORVISY.

Force électromotrice et nature des alliages métalliques ; N. A. POUCHINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 659-662 ; Proc.-verb. des séances ; 1906, fasc. 4). — La détermination de la valeur des potentiels des alliages montre que l'équil. d'un système, *métal-électrolyte-alliage*, ne s'établit quelquefois qu'après un certain temps, quelques heures ou même quelques jours. Mais en tenant compte de ce fait, la courbe des f. ém. des alliages peut indiquer non pas seulement une combinaison des deux métaux,

comme l'a prétendu Herschkovitch, mais bien tout une série de combinaisons et aussi de solutions solides ; elle peut caractériser plus ou moins complètement les phases solides que peut former un système métallique binaire. L'auteur a étudié un grand nombre de ces systèmes.

La courbe du système $\text{Zn}[\text{ZnSO}_4]_n\text{ZnCu}$, où n varie de 0 à 1000/0, est formée de cinq parties distinctes, d'où il résulte que Zn forme avec Cu quatre combinaisons définies : Zn^6Cu , Zn^3Cu , ZnCu et ZnCu^2 . — Zn et Ag forment les combinaisons : Zn^6Ag , Zn^4Ag , Zn^2Ag et ZnAg^2 ; il est difficile d'affirmer l'existence de ZnAg , mais il est certain que dans l'intervalle de 33.1/3 à 66 2/3 0/0 at. de Ag, on observe une série de solutions solides. — Zn et Au forment plusieurs phases solides, parmi lesquelles une combinaison seule est nettement caractérisée : ZnAu . — Zn et Cd ne forment pas de combinaisons, mais il y a des solutions solides jusqu'à des concentrations de 5 à 7 0/0 at. de Zn. — Sn et Pb donnent des sol. solides contenant jusqu'à 15 ou 20 0/0 at. de Sn. — Sn et Sb forment la combinaison SnSb . — Sn et Cu forment deux comb. : SnCu^2 et SnCu^3 . — Sn et Ag forment SnAg^3 (et non SnAg^4 , comme l'a prétendu Herschkovitch).

On a aussi caractérisé les combinaisons : SnAu et Sn^2Au ; SnMn^3 ; SnFe^4 ; Cd^2Cu ; Cu^2Te ; SbNi et SbNi^3 . A. CORVISY.

Force électromotrice de contact et constitution chimique des alliages métalliques ; N. PUSCHIN (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 1-45 ; 28.10.1907). — Cet article n'est qu'un extrait des mémoires publiés par l'auteur dans le *Journ. Soc. phys. Chim. R.* dans le courant de l'année 1907. V. THOMAS.

Radio-activité spécifique du thorium et variation de l'activité avec le traitement chimique et le temps ; H. N. Mac COY et W. H. ROSS (*Am. chem. Soc.*, t. 39, p. 1709-1718 ; 12.07). — L'activité spécifique du thorium dans les minéraux est 1009 (l'unité étant l'activité d'un cmq. d'une couche épaisse de U^3O_8), si elle est mesurée dans des conditions telles que tous les rayons α atteignent leur valeur maxima dans l'air.

La séparation directe par des procédés chimiques du radiothorium et du thorium est difficile, sinon impossible. La diminution d'activité du thorium, observée après certains traitements chimiques, s'explique très bien par l'hypothèse d'un produit intermédiaire entre le thorium et le radiothorium, le mésothorium.

Si tout le mésothorium est enlevé par un traitement unique, l'activité du thorium passera par un minimum. De l'activité d'un

échantillon de thorine supposé avoir atteint ce minimum, on a déduit que la période du mésothorium était de 5 ans.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE MINÉRALE

Sur une nouvelle forme polymorphe de l'iode ; V. KURBATOW (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 230-232; 25.11.1907). — Guidé par des considérations théoriques sur la classification de Mendeleef, l'auteur a cherché à préparer des modifications polymorphes de l'iode. En étudiant les crist. qui se déposent des différentes solutions, il a pu mettre en évidence 2 types distincts de crist. L'iode peut se déposer, soit en agrégats dendritiques, soit en tables orthorhombiques. Aucune relation ne paraît exister entre les cristaux et la couleur des solutions où ils se sont formés. Par contre, la forme dendritique se forme de préférence à basse temp. et les crist. rhombiques par évaporation du solvant à chaud. Les dendrites sont monocliniques (*E. S. Federow, Bull. Ac. Sc. St-Petersbourg*, t. 12, p. 287; 1905). Les dendrites se produisent également par sublimation en opérant la condensation de la vapeur au-dessous de 46-47°. La vapeur se condense à temp. plus élevée sous forme de crist. rhombiques. Les dendrites n'adhèrent pas à la paroi, tandis que les crist. rhombiques y sont très solidement fixés.

V. THOMAS.

Tension de vapeur du soufre à basse température ; Hippolyte GRUENER (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 145-152; 28.10.1907). — Par une série d'exp. dont on trouvera l'exposé dans le mémoire original, l'auteur a déterminé la tension de vapeur de S à basse T ; à 50°, elle est de 0^{mm},00008. Les différences observées pour le S prismatique et le S orthorhombique sont peu importantes. A 100°, par ex. on a $P_{S_p} = 0^{\text{mm}},00745$, $P_{S_o} = 0^{\text{mm}},0072$. La variation de tension peut, du reste, être représentée par une relation de la forme $P = ab^t$. Pour t compris entre 50-100° on a $\log a = \bar{7},9225$, $\log b = 0,0395$; pour $t > 100^\circ$, on aurait $\log a = \bar{3},8725$, $\log b = 0,0316$, à la condition de faire dans la formule $t = (\text{Temp.} - 100^\circ)$.

V. THOMAS.

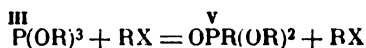
Sur l'oxydation de l'hydrazine (1^{re} communication) ; **BROWNE** et **SHETTERLY** (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3953-3962 ; 1907). — Le sulfate d'hydrazine est oxydé par le métavanadate d'ammoniaque avec formation d'azote et d'eau, mais, dans certaines conditions de milieu, il se fait, par réaction secondaire, de l'acide azothydrique et de l'ammoniaque :



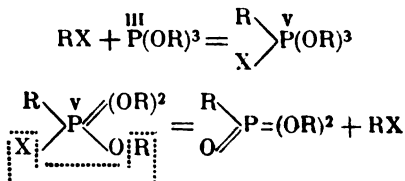
Le rendement peut atteindre jusqu'à 13,5 0/0 d'acide azothydrique, d'où il suit que, lorsqu'on exécute le dosage de l'hydrazine par mesure des gaz dégagés, l'erreur commise s'élève à 4,5 0/0 environ ; mais, si l'on opère par la méthode oxydimétrique, c'est-à-dire en mesurant par le permanganate le degré de réduction du liquide, l'erreur s'abaisse à 1 0/0.

H. COPAUX.

Sur la structure de l'acide phosphoreux et de ses dérivés (III) ; **A. E. ARBOUSOF** (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 687-718 ; 1906, fasc. 4). — L'auteur examine la transformation des composés du P trivalent en composés du P pentavalent. Les éthers $\text{P}(\text{OR})^3$ sont facilement isomérisés par les halohydrines alcooliques en éthers des acides phosphiniques :



X représentant un halogène, et R un radical $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$. Le plus souvent la réaction peut se faire à froid, et il suffit d'une très petite quant. de dérivé halogéné ; la transformation est totale, mais elle exige d'autant plus de temps que l'halohydrine est en moindre proportion. Ainsi au moyen de $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$, on a transformé $\text{P}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$ en éther éthylphosphinique $\text{OP}(\text{C}^2\text{H}^5)(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$; avec CH^3I , on a transformé $\text{P}(\text{OCH}^3)^3$ en $\text{OP}(\text{CH}^3)(\text{OCH}^3)^2$. La réaction se fait en deux phases, qu'on peut représenter par les équations :



C'est ce que l'auteur a vérifié par l'étude de l'action de l'iodure de méthyle sur le phosphite d'éthyle $\text{P}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$ et de l'action du bromure de propyle sur le même $\text{P}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$. $\text{P}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$ et CH^3I

réagissent à la tempér. ord. et forment $\text{CH}_3\text{O} \geq \text{P}(\text{OC}^6\text{H}_5)_3$ et $\text{C}^6\text{H}_5\text{I}$.

Michælis et Kæhne n'avaient obtenu la réaction de ces deux corps qu'à 200°, ce qui compliquait les résultats par la décomposition de l'éther avec formation d'éthylène et autres produits. La différence s'explique parce que Michælis et Kæhne n'avaient pas $\text{P}(\text{OC}^6\text{H}_5)_3$ à l'état de pureté. L'action de CH_3I sur l'éther phényle $\text{P}(\text{OC}^6\text{H}_5)_3$ produit la comb. $\text{CH}_3\text{PI}(\text{OC}^6\text{H}_5)_3$, qui au delà de 185° se décompose en $\text{C}^6\text{H}_5\text{I}$ et $\text{CH}_3\text{OP}(\text{OC}^6\text{H}_5)_3$. L'action de HCl sur $\text{P}(\text{OC}^6\text{H}_5)_3$ est analogue à celle des halohydrines ; elle donne $\text{POH}(\text{OC}^6\text{H}_5)_3$ et $\text{C}^6\text{H}_5\text{Cl}$.

De nombreuses expériences qu'il serait trop long d'indiquer, l'auteur tire cette conclusion, *que les composés de P trivalent avec l'hydroxyle sont instables dans les conditions mêmes de leur formation et se convertissent aussitôt en composés de P penta-valent.*

A. CORVISY.

Contribution à l'étude des silicates (VII). Combinaisons de l'acide silicique avec les alcalis ; la préparation des silicates de soude cristallisés ; Edouard JORDIS (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 296-319 ; 14.12.1907). — Voyez les travaux antérieurs. (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 43, p. 48 et 314 et *Bull.* (3), t. 34, p. 1163 et 1270). La formation des silicates à partir du sable et du carbonate de soude donne lieu à des équilibres entre $(\text{CO}_3)'''$ et $(\text{SiO})''$, dépendant et de la temp. et de la masse des composants. Le phénomène est semblable à celui observé dans la préparation des silicates par voie humide. Les solutions alcalines dissolvent la silice, mais la quantité dissoute n'est pas celle qu'exigerait la formation d'un silicate à formule simple.

La soude fondue dissout plus de silice que ses solut. aqueuses d'où il résulte que les produits de la fusion sont décomposables par l'eau.

La quantité de silice qui est susceptible de rester en dissolution dans les lessives de soude est d'environ 2.5 à 2.7 SiO_2 pour 1 Na_2O . On peut bien en dissoudre une quantité plus considérable, mais avec le temps, la précipitation se produit.

Les solutions concentrées de silicates renfermant beaucoup de silice, se gélifient par refroidissement et acquièrent à nouveau leur fluidité par échauffement.

Si l'on abandonne au B.-M. pendant un certain temps des sol. de silicates alcalins, on observe la formation de flocons. Ces flocons sont constitués par un peu d'alcali et des impuretés telles que

fer, alumine, magnésie, etc. (Comparer W. Hennis, *Dissertation, Erlangen*, 1906). L'addition d'électrolytes tels que NaCl, SO_4K_2 , AmCl, etc., provoque, surtout à chaud la même précipitation. L'ammoniaque précipite également dans les solutions de verre soluble des corps amorphes contenant à côté de $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ diverses impuretés (fer, alumine, etc.). Par contre les solutions pures de $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2$, ne fournissent pas de précipité.

La silice se dissout très lentement dans les lessives de carbonate de soude vers 40-60° avec formation de CO_2 . Si on absorbe CO_2 formé dans de l'eau de baryte, on peut effectuer la dissolution à temp. ordinaire.

Le silicate $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_4$, ne peut être obtenu par voie humide ; même avec des lessives de soude très conc. (10 N), il se préc. du métasilicate. De même, le silicate $\text{SiO}_2 \cdot \text{HNa}$ ne peut être obtenu cristallisé.

Par contre les silicates $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2$, 6 à 10 H_2O , s'obtiennent cristallisés en opérant sur des solutions renfermant l'alcali et la silice dans le rapport 3Na : 1 SiO_2 . Dans des conditions analogues, on ne peut obtenir de sel de K crist. La purification du silicate se fait par cristallisation dans la soude normale et lavage à l'alcool à 50 0/0.

L'ammoniaque est susceptible de dissoudre aussi la silice ; mais par évaporation, la silice se précipite. Si à une dissolution renfermant 0,5 mol. de silicate de soude, on ajoute la quantité théorique de HCl nécessaire pour neutraliser la base du silicate, on obtient un peu d'hydrogel et une solution trouble à réaction acide. Cette solution devient de plus en plus limpide par addition de soude en précipitant de l'hydrogel et finit par prendre une réaction alcaline. La quantité de soude qu'il faut ajouter avant de voir apparaître l'alcalinité de la liqueur est considérable et en rapport avec la teneur de la liqueur en silice. L'absorption de l'alcali par l'hydrogel se présente donc bien avec un caractère chimique.

V. THOMAS.

Contribution à la connaissance des modes de combinaison des bases trivalentes avec des acides bivalents en général ; de quelques silicates d'alumine en particulier ; F. ULFFERS (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 143-165 ; 7.8.1907).

Au sujet de la critique de mes observations sur les silicates de fer faite par F. Ulffers ; E. JORDIS (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 75, p. 273-275 ; 12.9.1907).

Pouvoir absorbant des hydrates d'oxydes de silicium, d'alumine et d'oxyde de fer ; Paul ROHLAND (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 46-48 ; 28.10.1907). — Dans un mémoire précédent l'aut. a montré que les argiles fortement plastiques laissent diffuser sans se colorer le chlorure de fer, le bichromate de potasse, le sulfate de cuivre... (P. Rohland, *Zeit. f. Electrochem.*, t. 11, p. 28 ; 1905). Par contre, elles fixent très facilement les matières colorantes complexes telles que bleu d'aniline, bleu de Berlin, vert malachite, aurine, carmin, etc. Les ciments se comportent à la façon des argiles. L'auteur pense que cette fixation est possible grâce à la formation d'hydrates colloïdaux (silice hydratée, oxyde de fer, alumine...) au contact de l'eau. L'absorption serait alors due à une action de surface.

V. THOMAS.

Sur l'action de l'alcool sur le sulfate de zircone ; O. HAUSER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 363-367 ; 12.10.1907). — Tandis que la dissociation par hydrolyse des sol. de sels est en général diminuée par addition d'alc., le sulfate de zircone est au contraire plus fortement décomposé par l'alc. aq. que par l'eau pure. En traitant une sol. fraîchement préparée de ce sel par l'alc., Berzélius avait observé la pptn d'un comp. $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$ calculé à l'état anhydre ; Endemann a, par contre, isolé un sulfate basique $7\text{ZrO}_2 \cdot 6\text{SO}_3$. L'auteur montre que les pptés fournis par l'addition d'alc. à des sol. de sulfate neutre anhydre de zircone n'ont pas une comp. constante mais que celle-ci varie avec la temp. et la concentration. Il a cependant pu isoler un ppté blanc, floconneux, amorphe de composition $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$, qui confirme le travail de Berzélius, tandis que le composé obtenu par Endemann doit être rayé de la littérature.

F. MARCH.

Alliages de fer et de chrome ; W. TREITSCHKE et G. TAMMANN (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 55, p. 402-411 ; 12.10.1907). — Etude des alliages par la méthode thermique ; les expériences ont été faites dans des tubes de magnésie. Le chrome utilisé pour les essais était préparé par le procédé de Goldschmidt et contenait (Cr 99,0, Fe 0,6, Al 0,5, Résidu 0,2). L'allure des courbes de refroidissement est particulière. On retrouve également un point anguleux dans la courbe de refroidissement se rapportant aux alliages solidifiés ; il est voisin de 1260° . Cette allure des courbes permet l'hypothèse de l'existence d'une combinaison de Fe et de Cr, à vitesse de formation relativement petite. Cette combinaison X, contrairement à ce qu'on observe avec les alliages molybdène —

fer, serait complètement miscible, à l'état solide, avec ses constituants (voyez Lautsch et G. Tammann, *Zeit. anorg. Chem.*, t. 55, p. 386-401 ; 1907 ; *Bull.*, ce numéro, p. 1180). Un point anguleux correspondant à 1200° , représente le point où les deux séries de cristaux mixtes et l'eutectique cristallisent ensemble. La structure que présentent les différents alliages confirme du reste cette manière de voir.

Un certain nombre d'alliages ont été préparés directement par aluminothermie. Ces alliages sont homogènes et présentent une structure cristalline polyédrique ; chauffés quelque temps à 1700° , ils prennent la structure des alliages préparés à cette temp.

V. THOMAS.

Alliages de fer et de molybdène ; LAUTSCH et G. TAMMANN (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 55, p. 386-401 ; 12.10.1907). — (Comparer Guillet, *Les aciers spéciaux*, p. 53 ; Vigouroux, *Bull.*, (3), t. 35, p. 1043 ; 1906). — Les expériences ont été faites dans des tubes de magnésie, par fusion directe des métaux Fe (C = 0,07, Si = 0,09 Mn = 0,08, P = 0,01, S = 0,015, Cu = 0,023) et Mo (Mo = 96 0/0 environ, Fe 3,7, Al 0,4). Les alliages étudiés titraient de 0 à 60 0/0 de Mo. La courbe de fusion comprend deux branches se coupant au point d'eutexie 1354° (teneur en Mo 42,3 0/0). Quelques anomalies se rencontrent dans les courbes de refroidissement et ces alliages rappellent par leur allure les mélanges ternaires. Il semble que les deux métaux Fe et Mo soient susceptibles d'entrer lentement en combinaison (corps X) ; cette combinaison serait elle-même lentement décomposable. Le composé X ne fournit pas de cristaux mixtes avec le fer ni, vraisemblablement, avec le molybdène. Par contre Fe et Mo forment deux séries de crist. mixtes.

La structure microscopique des différents binaires confirme l'hypothèse d'un composé défini.

En opérant par aluminothermie (réduction d'un mélange d'oxydes) les auteurs ont pu préparer des alliages très riches en Mo. Tandis que les alliages titrant de 0 à 50 0/0 de Mo sont fortement magnétiques, les alliages fournis par l'aluminothermie et titrant de 70 à 100 0/0 de Mo n'agissent plus sur l'aiguille aimantée.

V. THOMAS.

L'acide chromique comme agent d'oxydation ; Karl SEUBERT et J. CARSTEN (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 357-364 ; 18.1.1908). — Etude physico-chimique de la réaction : acide chromique + hy-

drazine. La réaction qui se produit conduit finalement à la formation de sel chromique, d'après la formule simple :



Toutefois les mesures effectuées montrent que la réaction est nettement bimoléculaire. Les auteurs pensent que le chrome hexavalent doit être réduit dans une première phase à l'état de dioxyde d'après le schéma :



V. THOMAS.

Catalyse par l'acide chromique et ses sels (II) ; Eugène SPITALSKI (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 72-108 ; 28.10.1907). [*Zeit. anorg. Chem.*, t. 53, p. 184-199 ; 4.4.1907 ; *Bull. Soc.* (4), t. 4, p. 197 ; 1908]. — Dans ce long travail, l'auteur a exposé ses recherches sur la cinétique de la réaction eau oxygénée — ac. chromique.

L'acide chromique en l'absence d'autres acides est réduit à l'état d'ion chromique par un excès d'eau oxygénée. La réduction n'est que partielle et la partie non décomposée de l'acide chromique provoque le dédoublement catalytique de l'eau oxygénée. Après réaction, la partie d'acide chromique réduit est d'environ 28 0/0 : elle est indépendante de la concentration initiale de l'eau oxygénée, également à peu près indépendante de la concentration en ac. chromique.

La décomposition catalytique de l'eau oxygénée en fonction du temps est fort complexe : la loi de variation n'est pas connue. Tant que H^2O^2 est en excès ($\text{C}_{\text{H}^2\text{O}^2} > 10\text{C}_{\text{CrO}^3}$, $\text{C}_{\text{CrO}^3} = 0,001$ à $0,005$ mol. au litre), la vitesse de décomposition, mesurée par la quantité d'oxygène dégagée pendant l'unité de temps, ne varie que très peu en fonction du temps et peu aussi en fonction de la concentration de H^2O^2 employée, puisque la vitesse est sensiblement proportionnelle à la racine cubique de la concentration.

Si, par contre, la concentration moléculaire en H^2O^2 est seulement 10 fois plus grande que la conc. mol. en CrO^3 , lorsque 90 à 95 0/0 de la quantité d'eau oxygénée ont été décomposés, la vitesse de décomposition croît très rapidement jusqu'à devenir double et triple ; elle atteint un maximum pour décroître ensuite rapidement et devenir nulle lorsque la décomposition est achevée.

Avec un excès d'eau oxygénée et avec une concentration constante en CrO^3 , la décomposition en des temps égaux est d'autant

plus petite que la concentration de H_2O_2 est plus grande. A chaque moment, la vitesse de décomposition est donc fixée par la concentration de la solution en H_2O_2 .

La concentration de la liqueur en eau oxygénée correspondant au minimum et au maximum de la vitesse de décomposition est constante. Le phénomène ne dépend pas de la concentration initiale en peroxyde.

Des expériences ont été effectuées dans le but de déterminer l'influence exercée sur l'activité catalytique de l'acide chromique par l'accroissement rapide de la vitesse de décomposition se produisant vers la fin de la réaction. Ces expériences montrent nettement que, à chaque moment de la catalyse, la vitesse ne dépend, à concentration en CrO^3 constante, que de la concentration en H_2O_2 , l'acide chromique employé pouvant au préalable avoir décomposé complètement une quantité plus ou moins grande de H_2O_2 .

Si l'on opère en présence de quantités variables d'acide chromique, la vitesse de décomp. est sensiblement proportionnelle à la concentration. Le minimum et le maximum observés dans la vitesse de décomposition correspondent à des teneurs dans la solution en H_2O_2 d'autant plus grandes que la conc. en CrO^3 est plus élevée. Concentration en H_2O_2 et concentration en CrO^3 sont sensiblement proportionnelles.

A chaque moment la vitesse dépend non seulement de la concentration en CrO^3 , mais aussi de la teneur de la solution en H_2O_2 .

Tandis que la catalyse $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Cr}^3\text{O}^7\text{K}^3$ représente une réaction monomoléculaire, la catalyse $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{CrO}^3$ est bien plus complexe. L'auteur pense que l'on peut se trouver en présence d'une réaction d'équilibre d'oxydation fort compliquée par suite de l'instabilité d'un produit intermédiaire peroxydé de l'acide chromique et de la décomposition simultanée de l'eau oxygénée. En étudiant la catalyse du mélange $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{Cr}^3\text{O}^7\text{K}^3 \cdot \text{CrO}^3$, on retrouve un processus de réaction intermédiaire entre ceux observés avec les mélanges $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{CrO}^3$ et $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Cr}^3\text{O}^7\text{K}^3$.

La catalyse H_2O_2 -ac. chromique ou chromate peut être utilisée comme indicateur pour l'acidimétrie ; on opère de la façon suivante : 5 cc. d'un mélange de $\text{Cr}^3\text{O}^7\text{K}^3$ et de H_2O_2 (excès) sont ajoutés à la solution à titrer. On titre alors par addition d'alcali. Le liquide vert au début devient d'abord brun, rougeâtre, en même temps que se produit la catalyse. Lorsque l'acide est totalement neutralisé le liquide devient brusquement jaune clair, en même temps que s'arrête la décomp. catalytique de H_2O_2 .

Dans son processus cinétique, la catalyse $\text{H}^2\text{O}^2 - \text{CrO}^3$ présente de frappantes analogies avec les réactions provoquées par les diastases.

V. THOMAS.

Sur les chromates ; S. H. C. BRIGGS (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 246-260 ; 14.12.1907). — L'aut. a préparé quelques sels minéraux et organiques.

$2\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Ni}, 8\text{H}^2\text{O}$. — Obtenu par dissolution de $\text{CO}^3\text{Ni}(5^{\text{gr}}, 5)$ dans une sol. d'anhydride chromique ($10^{\text{gr}}, 5$ ac. dans $7^{\text{cc}}, 5$ eau) ; poudre crist. de même couleur que le chromate d'argent, peu soluble dans l'eau froide. — $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Co}, \text{H}^2\text{O}$. Obtenu en partant de $\text{CrO}^3(21\text{gr.})$, CO^3Co (11 gr.), H^2O (15 cc.). Croûtes noires brillantes. — $(\text{CrO}^4)^2\text{CoAm}^2, 6\text{H}^2\text{O}$. Se forme par refroidissement à -5° d'un mélange renfermant (CrO^4Am^2 30 gr. + eau 60 cc.) et [acétate Co crist. 40 gr. + eau 125 cc.]. Prismes bien formés, d'un jaune brun. A l'air, à la température ordinaire, le produit perd de l'eau. Sur SO^4H^2 , il perd $3\text{H}^2\text{O}$. (Comparer *Trans. chem. Soc.*, t. 85, p. 677, 1904). — $(\text{CrO}^4)^2\text{CoCs}^2, 6\text{H}^2\text{O}$. On refroidit à -5° le mélange des solutions (CrO^4Cs^2 2 gr. + eau 6 cc.) et (sol. de $1^{\text{gr}}, 2$ acétate de Co crist.). Crist. brillants. Les sels de K et Rb n'ont pu être obtenus. Les tentatives pour préparer les combinaisons du Zn et du Cu ont également échoués. Ces chromates doubles mettent en évidence l'analogie des sulfates et des chromates.

Chromate de pipéridine $(\text{C}^8\text{H}^{11}\text{NH})^2\text{CrO}^4$; petits crist. jaunes. En solution alcoolique ce chromate se décompose en pipéridine, eau, et bichromate, à la façon du chromate d'ammonium. — $\text{CrO}^4(\text{Cu}, 4\text{C}^8\text{H}^{11}\text{N})$. — $\text{CrO}^4[(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{I}]^2$, s'obtient par l'action en milieu alcoolique, de 5 gr. d'iodure de diphenyliodonium sur $2^{\text{gr}}, 5$ de chromate d'argent. Décomposable par l'eau chaude.

Les chromates de cuivre, de zinc et de cadmium signalés par Schulze (*Zeit. anorg. chem.*, t. 10, p. 148, 1895), insolubles et anhydres représentent vraisemblablement des formes condensées, quoique l'expérience ne puisse confirmer cette hypothèse. — CrO^4Cu , prismes brun rouge ou poudre rouge brique. — CrO^4Cd , poudre jaune formée de petits prismes brillants, qui se dissout bien dans une solution chaude et concentrée de sulfate de cadmium. Par refroidissement, on obtient vraisemblablement un mélange isomorphe de sulfate et de chromate. — *Sels de zinc*. Le sel neutre, CrO^4Zn , est assez difficile à préparer ; en présence d'eau, on obtient en effet facilement un sel basique ; si, pour éviter la formation de sous-sels, on opère en solution très concentrée et à chaud, il se dégage de l'oxygène. Le sel neutre constitue

une poudre cristalline formée de petits prismes jaune citron (ZnO 42.80, CrO_3 57.41. Théorie 44.85 et 55.15). Le sel basique $\text{CrO}_4\text{Zn.ZnO.H}_2\text{O}$ forme une poudre jaune microcristalline.

Lorsqu'à une solution de sel de cuivre renfermant de la pyridine, on ajoute un chromate, un bichromate, ou de l'anhydride chromique, on obtient un précip. de formule $(\text{Cu. } 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N.Cr}_2\text{O}_7)$. Les sels de Ni, Co, Zn, Cd, Mn, se comportent de même et donnent des comb. de même formule :

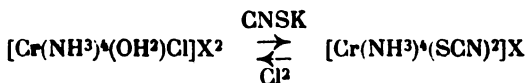
A.Cu. ($\text{A} = 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N.Cr}_2\text{O}_7$). Poudre vert clair microcristalline ou prismes vert foncé suivant les préparations. — A.Ni. Crist. brun rouge brillants. — A.Co, poudre brun foncé. — A.Zn. Prismes orangés.

Dans des conditions analogues, on peut obtenir avec les sels d'Ag, de Hg, d'or et d'urane, des combinaisons également cristallisées : ($\text{Ag. } 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Lamelles brillantes orangées perdant facilement de la pyridine. ($\text{Ag. } 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cr}_2\text{O}_7$. Prismes orangés. ($\text{Hg. } 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N.})\text{Cr}_2\text{O}_7$. Existe sous deux formes, l'une en prismes orangés, l'autre en lamelles jaune doré. Par dissolution des prismes dans $\text{H}_2\text{O} + \text{Pyr.}$ et recristallisation, on obtient les lamelles. Inversement les lamelles dissoutes dans l'eau chaude donnent une liq. d'où se déposent des prismes orangés. Sont-ce des corps dimorphes ou isomériques ? Point non élucidé. Les sels rouge et orangé détonent lorsqu'on les chauffe brusquement. — $2\text{UO}_3.3\text{CrO}_3.2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Crist. orangés brillants. V. THOMAS.

Sels disulfocyanochromiques tétrammoniques ; P. PFEIFFER et M. TILGNER (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 55, p. 361-370 ; 12.10. 1907). — Les auteurs ont préparé quelques sels appartenant à la série $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]\text{X}$, en faisant réagir soit à froid, soit à chaud, une solution aqueuse du chlorure $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{Cl}]\text{Cl}^2$ sur un excès de sulfocyanate de potassium. Au fur et à mesure que se forme l'ion $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]$, la coloration passe du rouge violet au rouge orangé. Si la solution est concentrée, le sulfocyanate de la série se dépose. Les chlorure et bromure correspondants s'obtiennent par addition de HCl ou de HBr à la solution diluée de sulfocyanate. Par l'action des acides SO_4H^2 et AzO_3H , le chlorure est décomposé et conduit très régulièrement aux sulfate et azotate disulfocyanochromiques tétrammoniques.

Les sels de cette série constituent des poudres rouge orangé ou rouge brique cristallines, solubles en rouge orangé dans l'eau en donnant des liqueurs neutres. Le chlorure ferrique ne réagit pas à froid sur ces sels (à l'exception bien entendu du sulfocyanate),

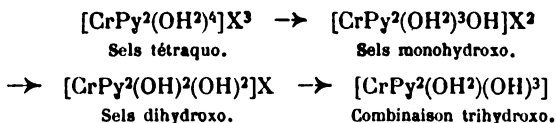
mais à l'ébullition, la coloration rouge sang apparaît. Le chlore est susceptible de régénérer le chlorure primitif si bien qu'on peut écrire



réaction identique à celle des oxalatosels $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}^2\text{O}^4]\text{X}$.

Chlorure $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})^2]\text{Cl}$. — Solubil. dans l'eau à 16° 1.97 0/0. L'action de l'éthylènediamine ne conduit pas aux composés $[\text{Cr.en}^2(\text{SCN})^2]\text{X}$, mais aux sels chromo-triéthylènediamine $(\text{Cr.en}^3)\text{X}^3$. La solution du chlorure précipite en rouge orangé par HCl, HBr et KI; PtCl^6H^2 donne un préc. brun rougeâtre. — **Bromure** $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})^2]\text{Br}$. Sa solution aqueuse est précip. en rouge orange par HBr et KI; le bromure de mercure donne un sel rouge rosé. — **Sulfoocyanate** $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})^2]\text{SCN}$. HCl et HBr en sol. conc. et KI précipitent en orangé rouge ses solutions aqueuses. — **Azotate** $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})^2]\text{NO}^3\text{H}$. Se décompose dès 90°. HCl et HBr précipitent ses solutions en rouge orangé. — **Sulfate** $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})^2]\text{SO}^4$. V. THOMAS.

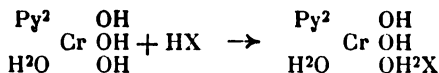
Sels hydroxypyridine chromiques (Contribution à la connaissance de la salification additive des hydrates métalliques); P. PFEIFFER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4026-4036; 1907). — Ce mémoire contient les méthodes de préparation et les propriétés des sels hydroxypyridine-chromiques. Les sels ainsi nommés forment trois séries, dérivées des sels tétraquopyridine-chromiques, par extraction progressive d'acide:



Ils s'obtiennent par trois méthodes: 1° en traitant les sels aquo par les amines:



2° En traitant les sels polyhydroxo par les acides forts:



3° En précipitant par un sel neutre une solution aqueuse de sel aquo.

Les sels aquo éprouvent, au contact de l'eau, une dissociation hydrolytique partielle : $\text{MOH}^3 \rightleftharpoons \text{MOH} + \text{H}$, avec formation correspondante de sel aquo.

Si, par addition d'un sel neutre convenable, on engage le sel aquo sous une forme peu soluble, il précipite; c'est ainsi que le sulfocyanate d'ammonium précipite la dissolution du chlorure tétraquopyridinechromique, en donnant le sel monohydroxo $[\text{CrPy}^3(\text{OH}^3)_3\text{OH}](\text{SCN})^3$.

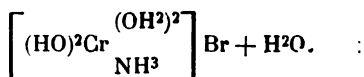
Celui-ci, traité par KI, donne l'iodure dihydroxo.

Au total, on connaît, parmi les sels monohydroxylés, le sulfocyanate et le sulfate, parmi les dihydroxylés les chlorure, bromure, nitrate, sulfate, sulfocyanate et, en outre, la combinaison trihydroxo-aquodipyridine-chromique.

Tous ces corps sont cristallisés; leurs aspects et leurs manières d'être sont donnés en détail dans l'original. H. COPAUX.

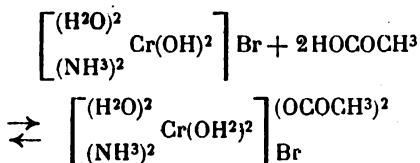
Sur les sels dihydroxo-diaquo-diamine-chromiques; (IV^e contribution à la théorie de l'hydrolyse); A. WERNER et DUBSKY (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4085-4093; 1907). — Les sels tétraquodiamine-chromiques basiques, dont la constitution n'avait pas été complètement élucidée par Werner et Klien en 1902, doivent être rattachés aux sels hydroxo-aminométalliques, dont les recherches ultérieures de Werner et de ses collaborateurs ont montré l'importance.

On part du sel de Reinecke $[\text{Cr}(\text{SCN})^4_{\text{(NH}_3\text{)}}] \text{K}$, qui, oxydé par le brome, se convertit en bromure dibromodiaquodiamine-chromique $[\text{Br}^3\text{Cr}(\text{OH}^3)_2_{\text{(NH}_3\text{)}}] \text{Br}$. Celui-ci, traité par la pyridine en solution aqueuse, passe au bromure basique, type de la série soumise à l'étude :



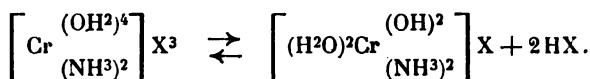
A 60°, ce sel perd une molécule d'eau; l'iodure et le sulfocyanate qu'il engendre sont anhydres; sa solution aqueuse est légèrement alcaline; il a donc bien la formule et le caractère des sels hydroxo. Lorsqu'on le traite par l'acide acétique, il se dissout; la liqueur prend la couleur rouge des sels tétraquodiaminechromiques, mais l'addition de KBr reprécipite le bromure dihydroxo.

L'action de l'acide acétique est donc incomplète et réversible :



Si, au lieu d'acide acétique, on emploie l'acide bromhydrique, on obtient le bromure tétraquo. Réciproquement, celui-ci, en présence de pyridine, repasse au bromure dihydroxo.

C'est un nouvel exemple du mécanisme de l'hydrolyse des sels métalliques hydratés, tel que le conçoivent les auteurs, c'est-à-dire une réaction réversible entre sels hydroxo et sels aquo :



H. COPAUX.

Sur le rochage des vanadates acides des métaux monovalents ; Wilhelm PRANDTL et Hans MURSCHAUSER (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 173-208 ; 25.11.1907). — Les auteurs ont repris l'étude des conditions dans lesquelles se produit le phénomène du rochage déjà signalé par Hautefenille (*C. R.*, t. 90, p. 744, 1880) et par Prandtl (*Ber. chem. Ges.*, t. 38, p. 657, 1905 ; *Bull.* (3), t. 34, p. 1094). Le rochage, comme pour l'argent, est occasionné par un dégagement d'oxygène. Seuls parmi tous les oxydes examinés, les oxydes (et aussi les carbonates, phosphates, nitrates, etc.), des métaux exclusivement monovalents du groupe I du système périodique, donnent avec V^2O^5 des produits de fusion, qui rochent par refroidissement avec formation de vanadylvanadate. Le phénomène est très accentué avec le sodium et l'argent et conduit à des composés du type $\text{M}^2\text{O}.\text{V}^2\text{O}^4.5\text{V}^2\text{O}^5$; le dégagement d'oxygène est moins abondant avec Li et K et la masse fondue correspond respectivement à $2\text{K}^2\text{O}.\text{V}^2\text{O}^4.9\text{V}^2\text{O}^5$ et $4\text{Li}^2\text{O}.\text{V}^2\text{O}^4.7\text{V}^2\text{O}^5$. Le rochage est à peine sensible avec les composés de Rb et de Cs.

En fondant avec 1 mol. M^2O (ou 1 mol. CO^3M^2) ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}$) des quantités d'anhydride vanadique décroissantes depuis $20\text{V}^2\text{O}^5$, jusqu'à $1\text{V}^2\text{O}^5$, on constate que, pour un même poids de V^2O^5 , la quantité de O dégagé croît lentement au fur et à mesure que la teneur en V^2O^5 diminue, passe par un maximum, puis décroît très rapidement ensuite et devient nulle pour les proportions $\text{V}^2\text{O}^5.\text{M}^2\text{O}$.

Le maximum correspond à des rapports variables entre l'anhydride et l'oxyde suivant le métal considéré.

Ce maximum s'observe avec les mélanges suivants $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 0.6\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{M}_2\text{O} \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ ou Cs) $\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.2\text{V}_2\text{O}_5$.

Des produits de fusion, se déposent tout d'abord des vanadates acides; ce sont ces vanadates ac. qui, par refroidissement ultérieur, se décomposent avec dégagement d'O et formation de vanadylvanadates. La décomposition est accompagnée d'un dégagement de chaleur notable.

Des essais effectués en fondant des quantités variables de V_2O_5 avec un mélange équimoléculaire de 2 bases ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) ($\text{Na}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O}$) ($\text{Na}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$) montrent que le volume d'O dégagé est sensiblement la moyenne arithmétique entre les volumes fournis séparément par les 2 oxydes (le rapport $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{M}_2\text{O}$ restant bien entendu le même).

L'addition d'anhydride borique à la masse fondue de vanadate de Na, dans les proportions où elle a été faite (Na_2O , $1/2\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{V}_2\text{O}_5$ et Na_2O , B_2O_3 , $x\text{V}_2\text{O}_5$) ne paraît avoir aucune influence sur la quantité d'oxygène dégagée pendant la solidification. Par contre, si on répète les mêmes exp. avec l'anhydride phosphorique (fusion de V_2O_5 avec phosphates de Na ou d'Am), on constate que le dégagement d'O se produit pendant la chauffe et donne naissance à des vanadylphosphates. Par refroidissement le mélange fondu se prend en une masse vitreuse, sans dégag. de gaz.

V. THOMAS.

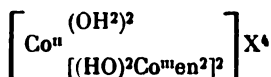
Stabilité relative de quelques métalamines; L. TSCHUGAEFF (*D. ch. G.*, t. 40, p. 173-181; 13.11.1906). — Les combinaisons complexes de succinimide, avec Cu, Ag, Pt, Ni, s'unissent avec les amines aliphatiques; tandis que les complexes avec NH_3 et les amines primaires sont très stables, ceux des amines secondaires sont instables, et les amines tertiaires ne se combinent pas. Exception doit être faite pour les amines hétérocycliques du type pyridine (pyridine, quinoléine, isoquinoléine, etc.). Les amines se conduisent de même avec les hydrates métalliques.

Sels de cuivre. Amines primaires. — On a essayé la plupart des amines grasses, la camphylamine, fenchylamine, thuyamine; elles dissolvent toutes l'hydrate cuprique. **Amines secondaires.** Elles dissolvent à peine l'hydrate de cuivre. **Amines tertiaires.** Les essais effectués avec 6 amines de ce type ont montré qu'il n'y a pas formation de sel cuprique d'amine. — **Sels d'argent.** Résultats semblables aux précédents, et obtenus avec les mêmes amines.

— *Sels de platine*. Mêmes résultats. Les amines tertiaires chauffées avec PtCl_4 le réduisent en métal. — *Sels de nickel*, id. L'auteur passe en revue les composés des amines avec les *sels de mercure, de chrome, de zinc*.

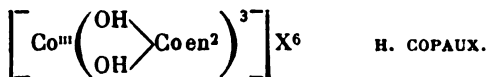
V. AUGER.

Sur les métalamines à plusieurs noyaux ; A. WERNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4426-4434 ; 1907). — IV. Sels tétra-éthylène-diamine-diaquo-tétralcobaltodibicobaltiques



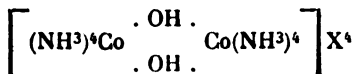
Ces combinaisons résultent de l'oxydation à l'air des solutions de sels cobalteux contenant de l'éthylène-diamine. Ce sont des corps cristallisés, violacés, facilement solubles dans l'eau, à l'exception du sulfate.

Ils contiennent à la fois du cobalt divalent et du cobalt trivalent et sont vraisemblablement des produits intermédiaires de la formation des sels hexoliques antérieurement décrits



Sur les métalamines à plusieurs noyaux ; V. Sels octamine-dioldicobaltiques. — **A. WERNER** (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4434-4441 ; 1907). — Lorsqu'on chauffe à 100° le sulfate hydroxo-aquotétrammine-cobaltique $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, il perd 1,5 molécules d'eau et devient insoluble. L'auteur avait dû renoncer à déterminer la structure du produit de cette déshydratation, vu la difficulté de le mettre en solution sans l'altérer. Il a reconnu depuis que le sulfate déshydraté, trituré avec de l'eau et un excès de chlorure d'ammonium, se convertit régulièrement en chlorure soluble dans l'eau et transformable ensuite en bromure, nitrate, dithionate, sulfocyanate, par addition des sels alcalins correspondants.

D'après leur composition et leurs propriétés, ces corps ont pour formule générique :

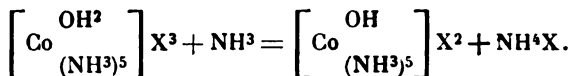


On aurait affaire ici au mode de liaison imaginé précédemment pour les sels hexoltétra- et tétralcobaltiques, c'est-à-dire

que l'accouplement des atomes de cobalt se ferait par la valence secondaire de l'oxygène des groupes OH.

H. COPAUX.

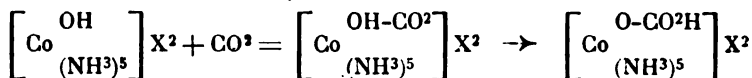
Sur les sels hydroxopentamine-cobaltiques ; VI^e contribution à la théorie de l'hydrolyse ; A. WERNER (D. ch. G., t. 40, p. 4098-4112 ; 1907). — Les sels hydroxopentamine-cobaltiques se forment par action de l'ammoniaque sur les sels aquopentamines :



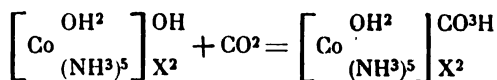
Leur solution aqueuse est alcaline et ils déplacent l'ammoniaque de ses sels en retournant aux sels aquopentamines. Leur couleur est rouge violacé et l'eau de cristallisation qu'ils renferment ordinairement s'élimine sans altérer la nature du sel.

Deux réactions principales, celles de l'acide carbonique et des anhydrides d'acides, montrent bien que ces corps renferment de l'hydroxyle dans le radical complexe, à l'état de liaison directe avec le métal.

1^o L'acide carbonique est fixé par les sels hydroxopentamines en solution aqueuse et les transforme en sels bicarbonatopentamines, dont la formation s'explique par la transposition de l'hydroxyle :



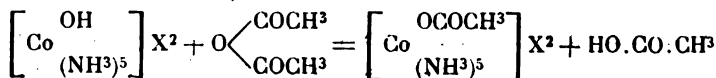
Si les sels en question appartenaient à la série aquopentamine, la réaction devrait s'accomplir suivant le schéma suivant :



On obtiendrait ainsi des sels où l'acide carbonique serait dissociable ; or, l'expérience montre qu'il est dissimulé, conformément à la première hypothèse.

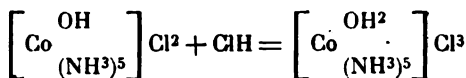
Les sels bicarbonatopentamines ont une réaction fortement alcaline en solution ; ils perdent de l'acide carbonique sous l'action de la chaleur et retournent aux sels hydroxo.

2^o Avec les anhydrides gras, les sels hydroxopentamines se conduisent comme des alcools et fixent le radical acide. C'est ainsi qu'on obtient les sels acétato- et propionato-pentamine :

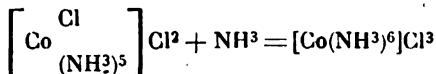
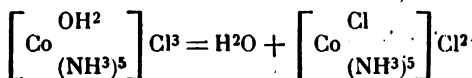


Les sels acétato, très stables, donnent, par précipitation avec les sels métalliques convenables, un nitrate, un chlorure, un chloroplatinate, le radical acétyle restant solidement fixé au métal.

Les sels hydroxopentamines se relient facilement à la série hexamine-cobaltique par une succession régulière de transformations. Ainsi, le chlorure fixe HCl et donne le chlorure aquopentamine :

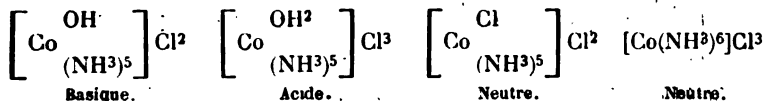


Le chlorure aquo perd de l'eau par chauffage et passe au chlorure chloropentamine, qui peut enfin fixer de l'ammoniaque :

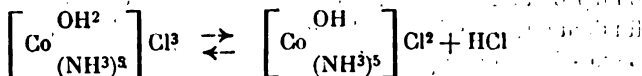


Voici, enfin, l'intérêt que présente pour la théorie de l'hydrolyse, l'étude de ces sels hydroxo.

Mettons en comparaison les quatre séries suivantes en indiquant leurs réactions au tournesol :



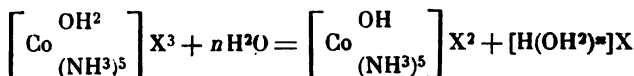
De ces quatre chlorures, le seul qui soit acide est le chlorure aquo ; donc, la molécule d'eau constitutive joue un rôle capital dans le phénomène de l'hydrolyse. Ce chlorure aquo étant converti en chlorure hydroxo par l'ammoniaque, qui fixe l'acide libéré, nous devons traduire le phénomène d'hydrolyse comme il suit :



et considérer l'hydrolyse en général comme une séparation de sels aquo en sels hydroxo et en acide.

Enfin, pour compléter cette expression et donner au dissolvant la part qui lui revient dans le phénomène, l'auteur admet que l'eau de la dissolution forme avec l'acide libre un produit d'addition du

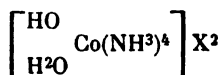
type oxonium $[H(OH^2)^n]X = HX + nH^2O$ et qu'elle réagit sur le sel aquo de la manière suivante :



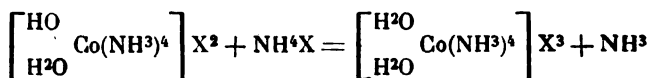
En somme, il considère l'état hydrolytique comme un équilibre entre les tendances de deux combinaisons oxygénées — le sel hydroxo et l'eau — à s'unir aux acides pour former des sels d'oxonium.

H. COPAUX.

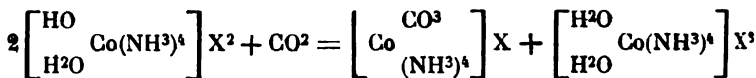
Sur les sels hydroxo-aquotétramine-cobaltiques ; A. WERNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4113-4117 ; 1907). — Ces corps ont été obtenus par action de l'ammoniaque concentrée sur le chlorure diaquotétramine, puis double décomposition du chlorure hydroxo ainsi formé avec divers sels alcalins, bromure, nitrate, dithionate. Les sels hydroxo-aquo ont pour formule générique :



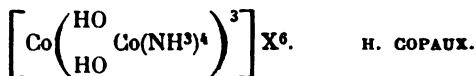
Ils ont une couleur pourpre ou violacée et montrent une faible basicité en solution aqueuse. Ils déplacent l'ammoniaque de ses sels en régénérant le composé diaquo :



L'acide carbonique les décompose de la manière suivante :



L'anhydride acétique ne provoque pas d'acétylation. Enfin, ces composés n'ont pas de stabilité en liqueur aqueuse ; la couleur pourpre de la solution passe graduellement au brun opaque et finalement, il se dépose des cristaux noirs de la série dodécamine-hexol-tétracobaltique précédemment étudiée :

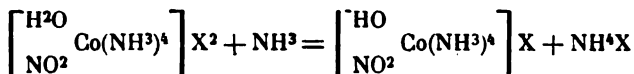


H. COPAUX.

Sur les sels hydroxonitrotétramine-cobaltiques ; A. WERNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4117-4122 ; 1907). — Les corps étudiés

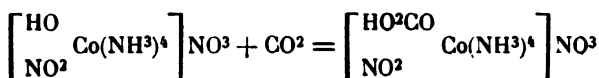
dans ce mémoire répondent à la formule $\left[\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O}_2\text{N} \end{smallmatrix} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}$. Ils appartiennent à cette catégorie de sels désignés par Werner sous le nom générique d'hydroxo, c'est-à-dire qu'ils renferment de l'hydroxyle dans le radical complexe ; ils se distinguent d'ailleurs des autres sels hydroxo déjà étudiés par une basicité beaucoup plus énergique.

Ils s'obtiennent par action de l'ammoniac sur les sels aquonitro-tétramine :



Leur couleur est rouge et, comme tous les sels de cobaltamines, ils cristallisent aisément.

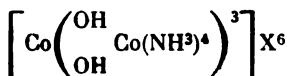
Ils précipitent l'oxyde d'argent d'une solution de nitrate d'argent et absorbent l'acide carbonique en formant un sel bicarbonato-nitro-tétramine :



H. COPAUX.

Sur une nouvelle classe de sels basiques, les sels d'oxonium inorganiques anormaux ; A. WERNER (D. ch. G., t. 40, p. 4122-4128 ; 1907). — Werner a rencontré parmi les métalamines deux espèces de sels basiques. Dans les uns, qu'il appelle sels hydroxo, l'hydroxyle est lié au métal et n'est pas dissociable ; exemple $\left[\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}^2$.

Dans les autres, qu'il appelle *sels-ols*, les hydroxyles ne sont pas seulement inclus dans un radical complexe ; ils servent de liaison entre deux atomes de métal, exemple :

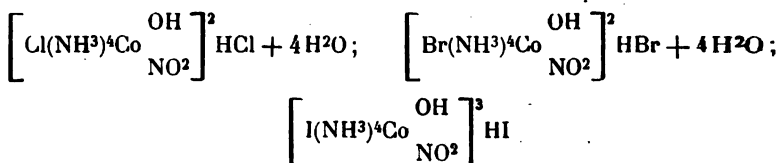


Une troisième catégorie de sels basiques a été découverte au cours de l'étude des sels hydroxonitrotétramines.

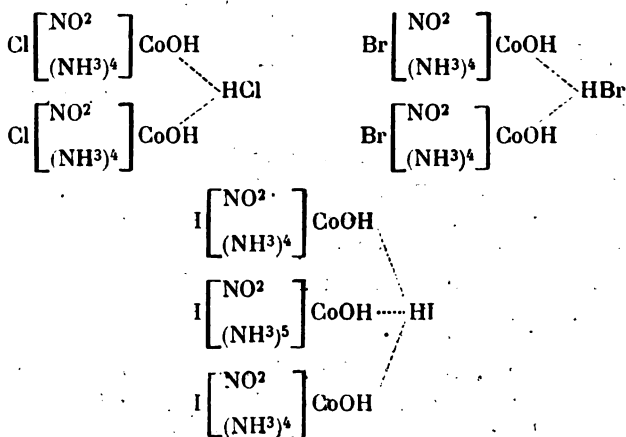
Il a été dit précédemment que ces derniers sels, fortement basiques, déplacent l'ammoniaque des sels ammoniacaux. Avec le nitrate et le sulfate d'ammoniaque, le cours de la réaction est nor-

mal et donne naissance à des sels aquo, mais, avec le chlorure, le bromure ou l'iodure d'ammonium, il en est autrement.

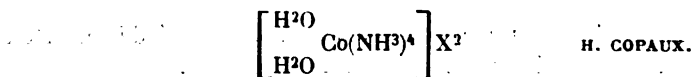
On obtient des sels bien cristallisés, de même couleur jaune clair que les sels aquo, mais faiblement alcalins et non pas acides. L'examen de leurs propriétés leur fait attribuer les formules suivantes :



L'auteur voit, dans l'existence de ces corps, une confirmation de l'opinion qu'il a souvent émise que les sels métalliques hydratés sont des sels d'oxonium. Il rattache ces combinaisons aux sels d'ammonium anormaux et aux sels d'oxonium organiques anormaux qu'il a expliqués ou découverts dans des travaux antérieurs, et les représente par les schémas suivants :



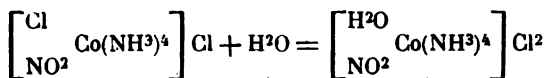
Le chlorure anormal, traité par l'acide chlorhydrique concentré, et le bromure anormal, traité par l'acide bromhydrique concentré, donnent les sels aquo-nitrotétramines normaux :



Sur les sels chloro-nitrotétramine-cobaltiques ; A. WERNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4128-4133 ; 1907). — Le chlorure chloro-

nitrotétramine-cobaltique $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NO}^2 \end{smallmatrix} \text{Co}(\text{NH}^3)^4 \right] \text{Cl}$ a été obtenu pour la première fois par Jørgensen.

Il éprouve, au contact de l'eau, une hydratation immédiate qui le transforme en sel aquo-nitro, en sorte qu'il avait été impossible jusqu'à présent d'obtenir les autres sels de la même série.



Cependant, si l'on abaisse la température, la vitesse d'hydratation diminue considérablement et l'on obtient toute la série des sels chloro-nitrotétramine, en précipitant le chlorure par un excès des divers sels alcalins, à 0°.

Réciproquement, l'eau de la combinaison aquo-nitro, formée par hydratation du chlorure à la température ordinaire, est extrêmement mobile et ce qui précipite, lorsqu'on ajoute un excès de chlorure de potassium à un sel aquo-nitro, est du chlorure chloro-nitro et non pas du chlorure aquo-nitro.

Si l'on compare, au point de vue qui précède, les divers chlorurés de cobaltamines, on s'aperçoit qu'il existe une relation entre la réversibilité de la transformation aquo-chloro et l'énergie basique du sel hydroxo dérivé du sel aquo considéré.

H. COPAUX.

Système $\text{ZnO}-\text{CO}^2-\text{H}^2\text{O}$; Hans MIKUSCH (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 365-374 ; 18.1.1908). — L'étude de l'équilibre $\text{Zn}(\text{OH})^2-\text{CO}^2-\text{H}^2\text{O}$ indique nettement que les nombreux carbonates basiques signalés ne représentent, à l'exception du sel $5\text{ZnO}, 2\text{CO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$, que des dissolutions solides de carbonate de zinc et d'hydrate d'oxyde. Ces conclusions sont identiques à celles formulées par Kraut (*Zeit. anorg. chem.*, t. 13, p. 1, 1897 ; *Bull.* (3), t. 28, p. 322, 1897).

V. THOMAS.

Sur les alliages bismuth-cuivre ; Constantin JERIOMIN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 412-414 ; 12.10.1907). — Ces alliages ont déjà été étudiés par Gautier (*Contribution à l'étude des alliages*, 1901, p. 110). — L'auteur a déterminé le diagramme de fusion des divers alliages. De ce diagramme il ressort nettement que le cuivre et le bismuth ne donnent pas de combinaisons définies. Si ces deux métaux fournissent des cristaux mixtes, la composition de ces cristaux ne varie qu'entre des limites très étroites : on se trouverait en présence de deux séries de cristaux mixtes s'étén-

dant l'une de 100 à 99,5 0/0 de Cu, l'autre de 100 à 99,5 0/0 de Bi.

Des remarques faites par l'auteur, il résulte que l'on peut attribuer à la présence de petites quantités d'oxydure de cuivre l'erreur faite par Gautier dans l'étude de ces binaires.

V. THOMAS.

Sur les alliages de zinc et de cadmium ; G. HINDRICHES (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 55, p. 415-418 ; 12.10.1907). — Alliages déjà étudiés par Gautier (*Bull. Soc. Encour.* (5), t. 1, p. 1293, 1896) et par Heycock et Neville (*Proc. chem. Soc.*, 1896-1897, n° 176). L'auteur a repris l'étude des courbes de fusion. Ces alliages fournissent un exemple assez rare de deux métaux miscibles en toutes proportions ne formant ni combinaison, ni crist. mixtes. La concentration eutectique est de 82,6 0/0 Cd [Gautier donne 93, Heyc. et Nev. 82,4]. La temp. eutectique est de 270° [Gautier donne 250°, Heyc. et Nev. 264°, 50].

V. THOMAS.

Sur les alliages du potassium avec l'aluminium, le magnésium, le zinc, le cadmium, le bismuth, l'étain et le plomb ; D. P. SMITH (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 109-142 ; 28.10.1907). — Etude de ces différents alliages par la méthode de Tammann. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Nature des binaires	Miscibilité à l'état liquide	Combinaison.	P. F. de la combinaison	Transformation polymorphe.
K-Al	Nulle	aucune		
K-Mg	Nulle	aucune		
K-Zn	Interruption de miscibilité de 0 à 97 atomes 0/0 K.	+ KZn ⁴² (?)	585	α KZn ⁴² en β KZn ⁴² entre 405-510°
K-Cd	Interruption de miscibilité de 100 à 17 atomes 0/0 K.	KCd ⁴¹ KCd ⁷	486 473	
K-Bi	Miscibilité totale	KBi ² K ² Bi ⁷ (?) K ² Bi ² + K ² Bi	554 374 422 671	α K ² Bi en β K ² Bi vers 280°
K-Sn	Miscibilité totale	+ K ² Sn (?) + KSn (?) + KSn ² KSn ⁴	535 670 830 (?) 600	α KSn ⁴ en β KSn ⁴ vers 413° α K ² Pb en β K ² Pb vers 376°
K-Pb	Interruption de miscibilité de 36 à 75 atomes 0/0 K.	+ K ² Pb X (?) KPb ² KPb ⁴	568 376 337 295	

Si l'on compare ces données à celles fournies par Mathewson au

cours de ses recherches sur les alliages du sodium avec Al.Mg.Zn. Cd.Bi.Sn et Pb, on peut formuler quelques conclusions générales :

1° La miscibilité du potassium avec les différents métaux étudiés est plus faible que celle observée pour le sodium; 2° Les métaux se combinant au sodium donnent aussi des composés définis avec K; 3° Les composés que fournit le sodium fondent plus bas que les composés formés avec K. Il y a exception cependant pour les combinaisons avec Bi [Na^3Bi p. f. 775°]; 4° Les composés de Na et de K n'ont pas le plus souvent mêmes formules (les corps ayant même formule sont affectés dans le tableau ci-dessus du signe +); 5° Dans les différents composés de Na et de K, le nombre d'atomes de sodium est toujours plus grand que celui d'atomes de potassium. Il y a exception pour les deux termes extrêmes K^3Bi , Na^3Bi et NaZn^{12} , KZn^{12} .

V. THOMAS.

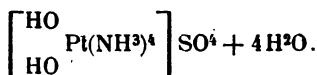
Alliages d'antimoine et de plomb ; W. GONTERMANN (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 55, p. 419-425 ; 12.10.1907. — De nombreux travaux ont déjà paru sur cette question (Charpy, *Bull. Soc. Enc.* [5], t. 2, p. 394 ; Gautier, *Bull. Soc. Enc.* [5], t. 1, p. 1293, 1896 ; Heycock et Neville, *Journ. chem. Soc.*, t. 61, p. 888 ; 1892 ; Mathiessen, *Zeit. anorg. Chem.*, t. 51, p. 415 ; Stead, *Journ. Soc. chem. Ind.*, t. 16, p. 200 et 505 ; 1897). Quoique certains auteurs, Charpy et Gautier entre autres, admettent que Pb et Sb peuvent se mélanger en toutes proportions, mais sans fournir de composé défini, les mesures de conductibilité effectuées par Mathiessen indiquent cependant la possibilité de l'existence d'un tel composé.

La méthode thermique appliquée à l'étude des binaires Sb-Pb indique l'existence, à 247°, d'un eutectique renfermant 87 0/0 de plomb. Les deux métaux ne donnent pas de crist. mixtes et aucun indice de combinaison chimique n'a pu être décelé. Il est à noter cependant que suivant la partie de courbe correspondant au dépôt d'antimoine, on observe au voisinage du point d'eutexie, non pas un point d'arrêt, mais deux points d'arrêt dans la chute des températures. La différence entre ces deux points d'arrêt est de 4 à 6°.

V. THOMAS.

Sur les combinaisons dihydroxo-tétramine-platiniques ; A. WERNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4093-4097 ; 1907). — Parmi les sels dihydroxo-tétramine-platiniques de Clève, le sulfate a la propriété de se présenter sous deux variétés, suivant son mode

de préparation. Obtenu par oxydation du sulfate de platosamine par le brome, il cristallise avec quatre molécules d'eau :



Obtenu par action de l'eau oxygénée sur le même sulfate de platosamine, il est anhydre et peut être cristallisé dans l'eau à plusieurs reprises, sans passer à la forme tétrahydratée, à moins qu'on amorce la cristallisation par un germe de tétrahydrate. Le tétrahydrate, au contraire, passe à la forme anhydre par cristallisation répétée.

Les sels dihydroxo-tétramineplatiniques ne se convertissent pas en sels aquo. Seul, le chlorure fixe une molécule d'acide en donnant le sel hydroxo-aquo, très instable $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}^3$.

H. COPAUX.

CHIMIE ORGANIQUE

Sur un solvant organique de quelques sortes de carbone;
I. OSTROMYSSLENSKY (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 268-273; 12.9.1907). — Le décacyclène (F. 402°), C³⁶H¹⁸, jouit de la propriété de dissoudre le graphite à 485°, dans un courant de CO² pour éviter la décomp. de l'hydrocarbure; la sol. obtenue est opaque et colorée en noir. On ne peut cependant prouver que le graphite est réellement dissous; il est en effet possible que le décacyclène dissolve une impureté à pt de f. élevé disséminée dans toute la masse de graphite et produise en désagrégeant celui-ci une apparence de dissolution.

F. MARCH.

Action de l'oxychlorure de carbone sur les sels halogénés d'aluminium (II). Action de COCl² sur l'iodure ; A. v. BARTAL (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 49-52; 28.10.1907) [*Zeit. anorg. Chem.*, t. 55, p. 152; 1907; *Bull.*, (4), t. 4, p. 760]. — Le phosgène réagit très énergiquement sur l'iodure d'aluminium. Avec COCl² liquide, même à basse T, la majeure partie de la masse sur laquelle on opère est violemment projetée. En présence de solvant (CS²), et de COCl² gazeux, on observe la mise en liberté d'iode et de CO; il y a en même temps formation de chlorure, peut-être de chloro-iodure

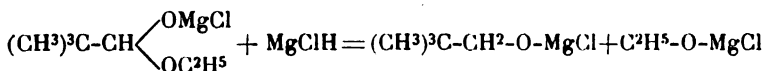
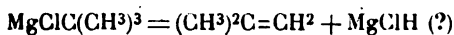
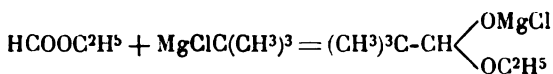
d'aluminium (?). En opérant avec COCl^2 gaz, et en faisant arriver le gaz sur AlI^3 , chauffé au B. d'huile vers $195-200^\circ$, on obtient un mélange soluble en partie dans CS^2 ; la partie insol. est constituée par une poudre amorphe, couleur café clair de formule $\text{Al}^3(\text{CO})^3\text{Cl}^2\text{I}$.

Chauffé en tube scellé, le composé se dédouble en un sublimé consistant surtout en AlCl^3 et en iode, et en une matière noire fixe. Cette matière est insol. dans l'eau et les acides. Chauffée longtemps à l'air ou mieux dans O, elle blanchit en se transformant en Al^3O^3 : en même temps se dégage CO^2 . Elle correspond à la formule $\text{Al}^3(\text{CO})^3$, ce qui semble indiquer pour le composé $\text{Al}^3(\text{CO})^3\text{Cl}^2\text{I}$ la formule $\text{CO}=\text{Al}-\text{Al}=\text{CO} + \text{AlCl}^2\text{I}$. L'oxychlorure de carbone ne réagit pas même au rouge sur le fluorure d'aluminium anhydre.

V. THOMAS.

Note sur la préparation du triméthylène par ma méthode ; G. GUSTAVSON (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 512; 30.11.1907). — A la suite d'un mémoire de Willstätter et Bruce, l'auteur croit devoir rappeler que dans la préparation du triméthylène par sa méthode l'on doit employer de l'alc. à 75 0/0 et chauffer vers 60° (voir *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 519; 1899). F. MARCH.

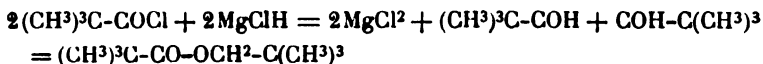
Sur les particularités présentées par les composés chloro-magnésiens des alcoyles tertiaires dans la synthèse des alcools ; A. E. FAVORSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 759-760; Proc. verb. des séances; 1906, fasc. 5). — Par action du chlorure de butyle-magnésium sur le formiate d'éthyle, M^{me} Kolotovaïa a obtenu le butylcarbinol tert. :



Cet alcool est identique à l'alcool de Tissier.

Une réaction remarquable est celle du chlorure de magnésium-butyle tert. sur le chlorure de l'ac. triméthylacétique; le produit est presque exclusivement l'éther de l'ac. triméthylacétique et du

butylcarbinol, tert. ce qui s'explique par les propriétés réductrices de $\text{MgCl} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$:



A. CORVISY.

Sur les composés du type oxonique formés par quelques alcools de la série grasse avec les hydracides; A. E. FAVORSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 760-761; Proc. verb. des séances; 1906, fasc. 5). — De tels comp. ont été obtenus avec le di-isopropylcarbinol par M^{me} Oumnovaïa et pour l'isopropyl-tert. butylcarbinol, par E. Fritzmann. Dans les deux cas, les alcools refroidis par de l'eau glacée étaient traités par les hydracides secs.

Le di-isopropylcarbinol donne avec HI un comp. $(\text{C}^7\text{H}^{16}\text{O})^2\text{HI}$, longues aiguilles incol., F. 77-78°; avec HBr, $(\text{C}^7\text{H}^{16}\text{O})^2\text{HBr}$, F. 68-69°; quant à $(\text{C}^7\text{H}^{16}\text{O})^2\text{HCl}$, il absorbe si rapidement l'humidité qu'on n'a pu déterminer son pt de f. — Avec l'isopropyl-tert. butylcarbinol, on a préparé de même des comp. $(\text{C}^8\text{H}^{18}\text{O})^2\text{HX}$; le comp. avec HI fond à 78-80°; les comp. avec HBr et HCl fondent respect. à 77-78° et 25-26°. Avec Br_2 , on a en outre obtenu un comp. $(\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O})^5 \cdot \text{Br}_2$, F. 72°.

A. CORVISY.

Action du magnésium sur les alcools; S. SALKIND (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 666-667; Proc.-verb. des séances; 1906, fasc. 4). — Les éthers des acides α -bromés de la série grasse en sol. étherée réagissent énergiquement sur Mg, tandis que dans les mêmes conditions les éthers des acides bromés aromatiques (p. ex. l'éther méthylique de l'ac. *p*-bromobenzoïque) ne réagissent pas. Mais si à la sol. alcoolique de ce dernier on ajoute Mg, le métal se dissout avec dégagement de chaleur et il se forme un dépôt gélatineux blanc. L'éther méthylique est simplement transformé en éther éthylique et le ppté formé est de l'éthylate $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2\text{Mg}$. L'éther de l'acide bromé agit ici comme catalyseur et provoque la dissolution d'une grande quantité de Mg. D'autres composés organiques halogénés, et même Br et I, peuvent jouer ce rôle de catalyseur; tels sont, pour l'alcool éthylique, Br, I, $\text{C}^2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}^2\text{H}_5\text{I}$, CHBr_3 , CHCl_3 , $\text{C}^6\text{H}_5\text{Br}$, les éthers des acides bromés gras et aromatiques, le monobromacétal, l'aldéhyde *m*-bromobenzoïque; au contraire les bromonitrobenzènes-*o*, *m* et *p*, le dibromonitrobenzène-1-4-3, MgBr_2 et MgI_2 anhydres, n'ont pas d'action. L'auteur a fait des expériences pour mesurer la valeur

relative de l'effet catalytique : d'une façon générale, un alcool réagit d'autant plus difficilement sur Mg que son poids moléc. est plus élevé ; quant au catalyseur, les iodures agissent plus fortement que les bromures, et ceux-ci plus que les chlorures ; les éthers des acides bromés α de la série grasse ont une action d'autant plus faible que leur pds moléc. est plus élevé.

A. CORVISOY.

Sur l'action de l'iodure de zinc-allyle sur les anhydrides d'acides monobasiques ; A. SAYTZEFF (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 98-104 ; 20.7.1907). — Les anhydrides d'ac. se prêtent mieux que les éthers à la préparation des alcools tertiaires par l'action de C^3H^5ZnI ; à côté de l'alc. il se forme cependant l'éther corr., ce qui diminue le rendement. On fait tomber goutte à goutte le mélange d'une moléc. d'anhydride et de 2 mol. de C^3H^5I additionné d'éther, sur le zinc en limaille recouvert d'éther et placé dans un ballon refroidi. La réaction est très énergique et Zn est introduit en deux ou trois fois. On abandonne le mélange pendant quelques jours jusqu'à disparition de l'odeur de C^3H^5I , puis l'on traite par l'eau et SO^4H^2 . L'alc., débarrassé de l'éther par saponif., est desséché sur la baryte anhydre.

On obtient ainsi avec des rendements de 37 à 41 0/0 le diallylméthylcarbinol, Eb. : 157-159° ; $d_0^{20} = 0,87747$; le diallyléthylcarbinol, Eb._{755.6} : 175-176° ; $d_0^{20} = 0,88603$; le diallylpropylcarbinol, Eb. : 192-194° ; $d_0^{20} = 0,87939$; le diallylisopropylcarbinol, Eb._{759.8} 759.8 : 187-188° ; $d_0^{20} = 0,88859$, déjà connus.

F. MARCH.

Moyen commode de préparation de l'isobuténol ; Z. A. POGORIELSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 686 ; Proc.-verb. des séances ; 1906, fasc. 4). — Par action de l'acétate de Na sur le bromure d'isobutylène en sol. acétique, on obtient du bromure d'isocrotyle et de l'éther acétique de l'isobuténol. Cette réaction peut être avantageusement utilisée pour préparer l'isobuténol.

A. CORVISOY.

Combinaison du bromure d'aluminium avec l'éther ; W. A. PLOTNIKOW (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 53-76 ; 28.10. 1907). — Comparer Kœhler (*Am. chem. Journ.*, t. 27, p. 241, 1902 ; *Bull.*, (3), t. 30, p. 111 ; Walker et Spencer, *Journ. chem. Soc.*, t. 85, p. 1106 ; 1904 ; *Bull.*, (3), t. 34, p. 378 ; Nicklès, *C. R.*, t. 52, p. 869 ; 1861). — Conformément aux travaux ci-dessus mentionnés, le

bromure d'aluminium fournit avec l'éther une combinaison correspondant à la formule brute $\text{AlBr}^3(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{O}$. En réalité, la constitution de cette combinaison est toute autre. En effet, en se combinant à l'éther, le bromure d'aluminium perd son activité chimique si caractéristique. Par distillation, la combinaison subit une décomposition profonde qui conduit à la formation de bromure organique et en particulier de $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$. Dissoute dans le brome, le sulfure de carbone, le chloroforme, la comb. fournit une sol. conduisant bien le courant tandis que la solution de AlBr^3 se comporte comme un très mauvais électrolyte.

L'aut. pense que l'on se trouve en présence d'un complexe auquel on peut attribuer la formule $[\text{AlBr}^3(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{O}]\text{Br}$. V. THOMAS.

Sur la transformation du glycol éthylénique en aldéhyde acétique; A. FAVORSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 741-755; 1906, fasc. 4). — On sait que les déshydratants transforment facilement les glycols α en aldéhydes ou cétones; mais on connaît moins le mécanisme de cette transformation que l'auteur se propose d'étudier. Entre les glycols et les aldéhydes ou les cétones, il se forme des produits transitoires qu'il serait important d'isoler.

Distillant le glycol avec 4 0/0 de son poids de SO^4H^2 conc., on obtient de l'aldéhyde, de l'acétal et, comme produit principal, l'éther diéthylénique, identique au dioxy-éthylène de Wurtz. L'auteur admet la formation transitoire du composé $\text{CH}^2\text{OH}.\text{CH}^2\text{OSO}^3\text{H}$. La form. (I) est conforme aux propriétés optiques; la réf. moléc. a été trouvée égale à 21,602 (théor. 21,778).

Ce corps s'unit à Br, à I, avec formation de composés de caractère oxonique, tels que (II).



Si on mélange peu à peu et à froid l'éther diéthylénique et SO^4H^2 conc., on obtient des crist. F. 101° , dont la comp. est $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2.\text{SO}^4\text{H}^2$. De même cet éther forme avec l'ac. picrique des crist. F. 61° de comp. $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2.\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)_3\text{OH}$. Ces composés semblent avoir des structures oxoniques analogues à (II).

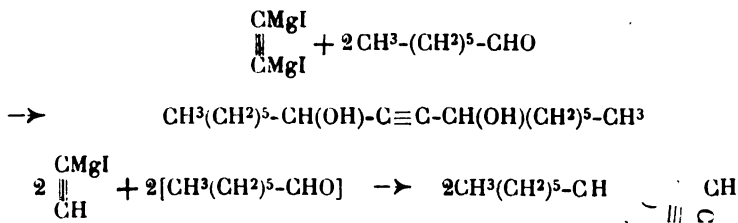
Le comp. $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2.\text{SO}^4\text{H}^2$ chauffé au delà de 101° se décompose en donnant de l'aldéhyde acétique.

L'éther $\text{CH}^3\text{OH} \cdot \text{CH}^3\text{OSO}^2\text{OH}$ s'unit au glycol en reformant $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^2 \cdot \text{SO}^4\text{H}^2$, et donne de nouveau $\text{CH}^3 \cdot \text{CHO}$, etc.

La transformation du glycol en aldéhyde par ZnCl^2 donne lieu à des produits intermédiaires analogues. A. CORVISY.

Action des dérivés organomagnésiens sur l'aldéhyde tiglique ; P. ABELMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4859 ; 23.11.1907). — Si on fait réagir le bromure de méthylmagnésium sur l'aldéhyde tiglique, on obtient, après décomposition par la glace et l'ac. sulfurique étendu, le *méthyl-3-pentène-2-ol-4* $\text{CH}^3 \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{CH}^3) \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}^3$, liquide mobile à odeur forte et légèrement piquante, Eb. 139-141°. L'acétate correspondant est un liquide à odeur agréable, Eb. 153-155°. — Le bromure de magnésium donne, de même, le *méthyl-3-hexène-2-ol-4* $\text{CH}^3 \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{CH}^3) \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$, liquide à odeur piquante, Eb. 95° (80 mm.) et 154-155° (760 mm.). Acétate bouillant à 167-170°. — Enfin, le bromure d'iso-amylmagnésium fournit le *diméthyl-2.6-octène-6-ol-5*, Eb. 202-204°. E.-E. BLAISE.

Synthèses effectuées au moyen des composés halogénés du magnésium-acétylène ; J. I. IOTSITCH (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 656-659 ; Proc. verb. des séances ; 1906, fasc. 4). — 1° Par action du diiodure de dimagnésium-acétylène contenant du mono-iodure monomagnésien sur l'ald. œnanthylique, on obtient deux substances : l'une, cristallisée, F. 54°, est un glycol bisecondaire γ , et l'autre est un liquide donnant des pptés avec la sol. amin. de Cu^2Cl^2 et avec la sol. alcoolique de NO^3Ag ; c'est un homologue de l'alcool propargylique. Ces corps prennent naissance par les réactions :

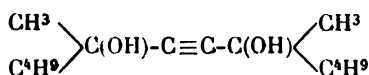


2° L'action de $\text{BrMgC} \equiv \text{CMgBr}$ sur le bromal a fourni le glycol $\text{CBr}^3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CBr}^3$, cristallisé, F. 244-245°. L'anhydride acétique transforme ce glycol en éther acétique, F. 127° ;

3° Avec l'ald. anisique et $\text{BrMgC} \equiv \text{CMgBr}$, on a obtenu le glycol $\text{CH}^3\text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}^3$, en crist., F. 121-123° ;

4° La diéthylcétone avec $\text{IMgC}\equiv\text{CMgI}$ a fourni le glycol ditertiaire $(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{C}^2\text{H}^5)^3$, crist. en lamelles sublimables, dist. avec la vapeur d'eau ; F. 73° ; Eb. $140-141^\circ$ sous 20 mm. et $242-244^\circ$ sous 762 mm. ;

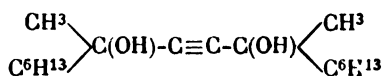
5° La méthylbutylcétone donne de même



en crist., F. $66-68^\circ$;

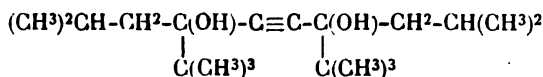
6° La di-isopropylcétone donne $(\text{C}^3\text{H}^7)^3\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{C}^3\text{H}^7)^3$ en crist., F. $106-107^\circ$;

7° La méthylhexylcétone (octanone) donne



8° Avec l'oxyde de mésityle et toujours le même réactif, on a obtenu : $(\text{CH}^3)^3\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}^3)(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}^3)(\text{OH})-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}^3)^3$ en crist., F. 102° ;

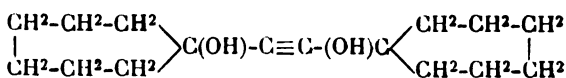
9° Avec l'isobutyltertobutylcétone, on a obtenu :



en crist., F. 136° ;

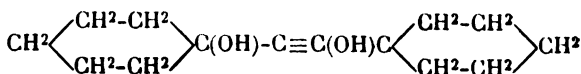
10° L'acétophénone a fourni $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \rangle \text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH}) \langle \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$ en crist., F. $155-156^\circ$;

11° La subérone a donné :



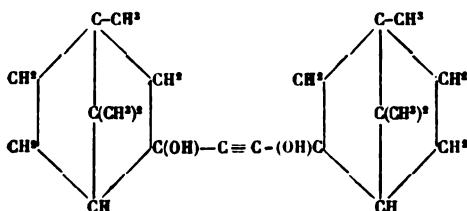
en crist., F. $76-78^\circ$;

12° La cyclohexanone a fourni :

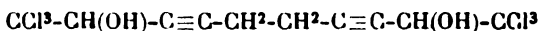


crist., F. 102° ;

13° Avec le camphre et $\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}$, on a obtenu un glycol crist., F. 204-206°, de formule :



14° Au moyen du chloral et du dibromure de dipropargyle-magnésium, on a obtenu un glycol crist., F. 105-107°, de formule :



Ainsi est vérifiée l'idée de l'auteur, que les composés organo-magnésiens possédant une liaison acétylénique réagissent sur les composés organiques avec la même facilité que les composés organo-magnésiens saturés. La possibilité de conserver $\text{IMgC}\equiv\text{CMgI}$ pendant plusieurs années en flacons fermés et la facilité avec laquelle il réagit sur les aldéhydes et cétones liquides en donnant des produits cristallisés, permettent de l'employer comme réactif servant à déceler la présence du groupe carbonyle.

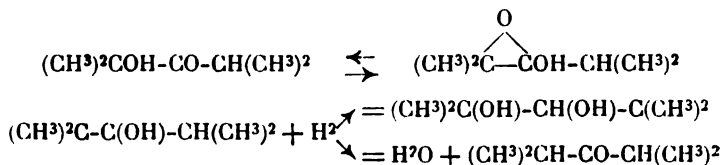
A. CORVISY.

Réaction du pentachlorure de phosphore sur les cétones de la série grasse ; A. E. FAVORSKY et ses élèves (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 737-759 ; Proc. verb. des séances ; 1906, fasc. 5). — On a étudié l'action de PCl_5 sur la di-isobutyronne et sur l'isopropyltertiobutylcétone. Cette action est difficile ; elle consiste principalement en la substitution de Cl à H d'un groupe CH voisin de CO ; le remplacement de O (de CO) par Cl^3 passe, au second plan. Ainsi avec la di-isobutyronne, on obtient :



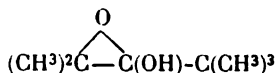
Cette cétone chlorée est un liq. incol. ; Éb. 142°. Chauffée avec une sol. aqueuse de CO^3K^3 , elle donne naissance à l'alcool-cétone $(\text{CH}^3)^3\text{COH-CO-CH}(\text{CH}^3)^3$ liq., Éb. 164,5-165°, donnant une semi-carbazone crist., F. 191-192°. La réd. par Na mét. de l'alcool

cétone en sol. éthéro-alcoolique fournit un glycol et de la diisobutyryne ; l'auteur l'explique par les réactions suivantes :



Le glycol obtenu est crist. ; F. 59°.

L'isopropyltertibutylicétone, traité par PCl_5 , a fourni le comp. $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ qui traité par la sol. de CO^3K^3 se transforme en l'oxy-octénol



A. CORVISY.

Nature de l'empois d'amidon iodé : M. KATAYAMA (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 209-217 ; 25.11.1907). — Cette question a déjà été l'objet d'un grand nombre de travaux (Mylius, *D. chem. Ges.*, t. 20, p. 689, 1887 ; *Bull.* (2), t. 48, p. 461, 1887 ; Küster, *Ann. Lieb.*, t. 283, p. 361 ; 1894 ; *Bull.* (3), t. 4, p. 704, 1895 ; Musset, *Pharmac. Centr. Bl. Cahier*, t. 1, p. 506 ; 1896 ; Harz, *Alkohol*, p. 116 ; 1898 ; Friedenthal, *Centr. Bl. f. physiol.*, t. 13, p. 54 ; *Chem. Centr. Bl.* (1), p. 1161 ; 1899 ; Andrews et Götsch, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 24, p. 438 ; 1902 ; Halle, *Am. Chem. Journ.*, t. 28, p. 438 ; 1902 ; Padoa et Savari, *Atti R. Ac. Lincei* (5), t. 14, p. 1-467 ; 1905 ; *Bull.* (3), t. 36, p. 760). L'auteur a effectué plusieurs séries d'expériences en vue de déterminer l'influence relative de I, KI et de l'empois d'amidon dans la formation de l'iodure d'amidon. A un volume déterminé d'empois additionné d'iodure, on ajoute une sol. de titre connu d'iode dans CCl_4 . On agite et on détermine la quantité d'iode disparu pour former la coloration bleue. L'intensité de cette coloration est déterminée au colorimètre.

I. La concentration de l'iode et de l'iodure étant constante, la conc. en iodure d'amidon est proportionnelle à la teneur de la liq. en empois d'amidon.

II. La concentration de l'empois et de l'iodure étant constante, la coloration est prop. à la teneur de la liq. en iode.

III. En faisant varier uniquement la teneur en iodure, on ob-

serve, à des dilutions très grandes, une très grande variation de la quantité d'iodure d'amidon formé. L'influence devient de moins en moins accentuée au fur et à mesure que la conc. augmente. Cette influence dépend du reste aussi de la quantité de la liq. en empois d'amidon. Plus la richesse en amidon est grande, plus l'influence est sensible.

Enfin les ions potassium, tout comme les ions I, interviennent dans la formation de l'iodure d'amidon.

Les seules hypothèses conciliables avec les faits précédents consistent à admettre l'un des deux systèmes suivants : a) L'empois forme une phase ; l'iodure d'amidon est une solution solide et forme aussi par conséquent une phase ; b) L'empois forme une solution ; l'iodure représente une solution solide et forme une phase.

V. THOMAS.

Thioglycolates d'antimoine et d'étain ; B. HOLMBERG (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 385-392 ; 18.1.1908). — L'auteur a étudié l'action de quelques sulfosels sur le chloracétate de sodium ainsi que l'action de SbCl^3 et SnCl^4 sur l'ac. thioglycolique.

Le sulfo-antimoniate de Na donne avec $\text{CH}^3\text{Cl.CO}^2\text{Na}$ du méta-sulfo-antimonite et le dithioglycolate $(\text{CO}^2\text{Na.CH}^3)_2\text{S}^2$. Le sulfo-arséniate de Na réagit de la même façon. Le sulfo-antimonite donne du métasulfo-antimonite et le sel de Na de l'ac. thiodiglycolique $[\text{CO}^2\text{H.CH}^3]_2\text{S}$. Avec le sulfostannate, on obtient le même acide en même temps qu'il se produit du sulfure stanneux.

L'action de SbCl^3 sur l'ac. thioglycolique ne conduit pas à l'ac. antimoniotrithioglycolique ; on obtient seulement, sous forme de prismes jaunâtre, le comp. $\text{CO}^2\text{H.CH}^3\text{-S-SbO-CO-CH}^3\text{-S}$. Ces

travaux, infirmant ceux de Rosenheim et Davidsohn (*Ber. chem. Ges.*, t. 38, p. 2813), concordent par contre avec les données plus récentes de Klason et Carlson (*D. ch. G.*, t. 39, p. 787 ; *Bull.* (4), t. 2, p. 1062) et de Ramberg (*D. ch. G.*, t. 39, p. 1356 ; *Bull.* (4), t. 2, p. 1063). Le tétrachlorure d'étain donne avec l'ac. thioglycolique le composé $\text{SnCl}^2(\text{CO}^2\text{H.CH}^3\text{S})^2$; crist. blancs qui n'ont pu être obtenus dans un état de pureté suffisant pour l'analyse ; l'éther diéthylique $(\text{CO}^2\text{Et.CH}^3\text{S})^2.\text{SnCl}^2$, est en petits prismes F. 157-158°.

L'ac. $\text{SnCl}^2(\text{CO}^2\text{H.CH}^3\text{S})^2$ est hydrolysé par l'eau. Le dérivé hydroxylé corresp. $\text{Sn}(\text{OH}(\text{CO}^2\text{H.CH}^3\text{S}))^2$, forme une poudre crist. très peu sol. dans l'eau, sol. dans HCl conc. avec décomposition

partielle, même à froid. Le carbonate de soude donne naissance au sel de sodium $(\text{CO}^2\text{Na}.\text{CH}^2\text{S})^2 \text{ Sn}(\text{OH})^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ en gros crist.

V. THOMAS.

Sur l'acide β -mercuro-dipropionique; E. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 386-389; 23.1.1907). — Le β -iodopropionate d'éthyle, étant traité par l'amalgame de sodium, puis saponifié par les alcalis à froid, fournit cet acide $\text{Hg}:(\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H})^2$ en cristaux incolores peu sol. dans l'eau glacée, fusibles à 148° . Son sel de Na précipite les sels de Cu, Pb et Ag. Les halogènes et les acides halogénés décomposent rapidement cet acide. Sa toxicité est relativement faible : un chien de moyenne taille a pu en absorber 1 gr. sans inconvénient. Son action spécifique, en injections sous-cutanées répétées, à la dose de 0,04 environ, semble faible ou nulle. — Chauffé pendant 1 h. $1/2$ à 100° avec 10 p. d'eau, cet acide se scinde suivant $\text{Hg}(\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^2)^2 = \text{C}^3\text{H}^5\text{O}^2 + \text{HgC}^3\text{H}^5\text{O}^2$. Le nouveau produit formé, l'anhydride oxy-mercuropropionique $\text{Hg} \begin{array}{c} \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ est un composé blanc crist., insol. en aq., déc. au-dessus de 190° , sol. dans les alcalis et les acides dilués.

V. AUGER.

Sur le nitrosite du butylène normal, et sur la butylène-diamine normale; N. J. DEMJANOW (*D. ch. G.*, t. 40, p. 245-246; 7.1.1907). — En traitant une sol. étherée de butylène normal par les vapeurs nitreuses, on obtient de petits cristaux fusibles à 104° du nitrosite $\text{C}^4\text{H}^8\text{N}^2\text{O}^3$. Le filtrat évaporé laisse un résidu visqueux qu'on a réduit par Sn et HCl. On fait passer les parties volatiles à la vapeur d'eau et le distillat., traité par K^2CO^3 , fournit une couche légère de liquide bouillant à $74-80^\circ$, formée d'aldéhyde butyrique normale. La liqueur stannique acide, étant alcalinisée et soumise à la distillation, on obtient la diamine bouillant vers $130-155^\circ$, dont on a analysé le chlorhydrate, le chloroplatinate, le chloraurate et le picrate.

V. AUGER.

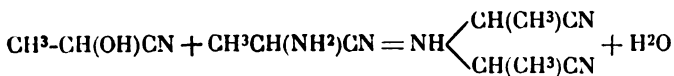
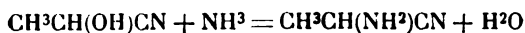
Quelques remarques sur l'enchaînement dans les combinaisons complexes; L. TSCHUGAEFF (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 88-93; 20.7.1907). — Etude des combinaisons des diamines avec certains sels métalliques et en particulier des comb. de Ni, Pt, Pd avec la triméthylène-diamine, des comb. de sels de Ni avec le diamino-2-4-pentane, des sels de Co, Fe, Ni avec les α -nitroso-cétones.

F. MARCH.

Combinaisons complexes des composés organo-magnésiens avec les amines primaires ; M. N. POPOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 681-682 ; *Proc.-verb. des séances* ; 1906, fasc. 4). — Meunier (*Bull.* (3), t. 29, p. 314) traitant les comp. organo-magnésiens par les amines, a obtenu des comb. auxquelles il attribue la formule générale RNH.MgI . L'auteur, se basant sur les travaux de Tchélintséf, croit que leur form. doit être plus complexe : $\text{RNH.MgI} \cdot (\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{O}$ ou $\text{RNHMgI} \cdot 2(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{O}$. Quand, sur les sol. étherées de ces corps, on fait agir les amines en proport. 4 fois moléc., la liqueur se colore d'abord en rouge, et, par refroidissement il se dépose en abondance des cristaux aciculaires de teinte rose pâle, dont la composition est $\text{RNHMgI} \cdot n\text{RNH}^2$, et dans lesquels il n'y a plus d'éther ; ils se forment donc par substitution de l'amine à l'éther des complexes de Meunier. La valeur de n donnée par l'analyse n'est ni inférieure à 1 ni supérieure à 3. L'auteur n'a étudié jusqu'ici que les comp. formés par l'aniline et la *m*-toluidine.

A. CORVISY.

Sur le mécanisme de la réaction de formation des α -amino- et imino-acides ; G. STADNIKOFF (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1014-1019 ; 14.2.1907). — On n'avait jamais jusqu'ici pu isoler les produits intermédiaires de la réaction de Strecker (formation des acides α -aminés par l'action de CNH sur les aldéhydes d'ammoniaque). L'auteur a pu constater que l'imino-nitrile qui se forme dans cette réaction est un produit de réaction entre l'oxy- et l'aminonitrile d'abord formés ; ces faits correspondent à ceux qui ont été constatés par N. Zelinsky et G. Stadnikoff dans leur étude sur la formation des α -amino-acides par l'action du cyanure de potassium et de NH_4Cl , ou du cyanure d'ammonium, sur les cétones et les aldéhydes. La réaction de Strecker se passerait ainsi :



Acide imino-dipropionique $[(\text{CH}^3)(\text{CO}^2\text{H})\text{CH}]^2\text{NH}$. — Obtenu en faisant réagir à froid KCN sur un mél. de HCl, d' α -aminopropionitrile et d'aldéhyde acétique, en sol. dans l'éther. On saponifie ensuite le nitrile obtenu par HCl. Crist. insol. dans l'alcool, t. sol. dans l'eau, f. déc. à 236°. On en a préparé les sels de Ni et de Cu. — **α -Oxypropionitrile et α -aminopropionate d'éthyle**. En opérant comme précédemment avec ces produits, on obtient, par sapon.

chlorhydrique de l'imino-nitrile, un acide imino-dipropionique identique au précédent. — *Acide imino-tricarbonique*



obtenu comme le précéd. par l'action de CNK et GH^3CHO sur le glutamate d'éthyle. Masse cristalline très sol. dans l'eau.

V. AUGER.

Sur l'action du zinc-éthyle sur le chlorure de nitrosyle : I. BEWAD (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 62-64; 28.6.1907). — Le zinc-éthyle en réagissant sur NOCl, fournit, comme avec les éthers nitreux et à côté d'éther et d'alcool éthylique, de la β -diéthylhydroxylamine b. à 39-41° sous 8 mm. (*chlorhydrate*, f. à 71-73°) déjà décrite (*Bull. Soc. Chim.*, (3) t. 26, p. 253; 1901).

F. MARCH.

Sur quelques combinaisons complexes de l'oxalène-diamidoxime ; L. TSCHUGAEFF et S. SURENJANZ (*D. ch. G.*, t. 40, p. 181-185; 20.12.1906). — *Sel de nickel*



Obtenu en mélangeant l'oxime avec un sel de Ni et de l'ammoniaque. Ppté cristallin rouge. Perd son eau à 110°; déc. à 270°. — *Chlorosel de nickel* $\text{Ni}(\text{3 ox.})\text{Cl}^2$ obtenu en traitant 1 mol. de NiCl^2 par 3 mol. d'oxime en sol. acétique concentrée. Aig. bleu-violet déc. vers 230°; l'eau le décompose en fournissant le sel précédent. On a pu préparer un sel analogue au chlorure précédent avec le nitrate de nickel : $\text{Ni}(\text{Ox})^3(\text{NO}_3)^2$.

V. AUGER.

Sur les lois de substitution dans les composés aromatiques (III) ; B. FLÜRSHEIM (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 165-179; 7.8.1907). — Réponse aux critiques de Hollemann et de Obermiller sur la théorie de la substitution dans le noyau benzénique formulée par l'auteur (*Bull. Soc. Chim.*, (3) t. 36, p. 824; 1906).

F. MARCH.

Sur les lois de substitution dans les composés aromatiques (IV) ; B. FLÜRSHEIM (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 185-204; 26.8.1907). — Mémoire théorique sur l'affinité chimique.

F. MARCH.

Influences d'orientation dans le noyau benzénique ; J. OBER MILLER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 77, p. 65-84; 17.1.1908.)

Action de l'hydrate d'hydrazine sur les composés nitrés ;
T. CURTIUS (I) (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 233-237 ; 12.9. 1907). — Aperçu d'ensemble sur les essais de réduction à l'aide de l'hydrate d'hydrazine des comp. nitrés ou nitrosés qui font l'objet des mémoires ci-dessous. F. MARCH.

Action de l'hydrate d'hydrazine sur les composés nitrés ;
T. CURTIUS (II). Sur l'action de l'hydrate d'hydrazine sur le dinitro-3-5-benzoate d'éthyle ; **A. RIEDEL** (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 238-263 ; 12.9. 1907). — Si l'on fait agir à l'ébullition l'hydrate d'hydrazine sur une sol. du dinitro-3-5-benzoate d'éthyle dans dix fois son poids d'alc. abs., on obtient la dinitro-3-5-benzhydrazide $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CONH.NH}_2$. Si l'on emploie un grand excès d'hydrate d'hydrazine et peu d'alc. abs., il se forme au contraire l'hydrazide de l'ac. nitro-3-amino-5-benzoïque $(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3.\text{CONHNH}_2$.

La dinitro-3-5-benzhydrazide (aig. jaunes f. à 158°) fournit un dér. sodé en crist. bruns, réduit la liqueur de Fehling et donne avec les aldéhydes et cétones des dér. bien crist. : benzylidène-dinitro-3-5-benzoylhydrazine, aig. f. à 262° ; l'acétone-dinitro-3-5-benzoylhydrazone f. à 213°, 5. L'acétyl-dinitro-3-5-benzoylhydrazine (aig. jaunâtres) f. à 201°, 5. La dinitrobenzazide corr., comp. cristallin, blanc, fournit avec NaOH de l'ac. dinitrobenzoïque, avec l'aniline la dinitro-3-5-benzaanilide, aig. f. à 234°, avec l'alc. éthylique le dinitro-3-5-phényléthyluréthane, huile rouge ; avec l'alc. méthylique elle donne non pas l'uréthane corr. mais le dinitro-3-5-benzoate de méthyle.

Par ébull. avec H_2O , l'azide est transformée en dinitraniline et bis-dinitro-3-5-phénylurée sym. f. à 265°, qui est vraisemblablement identique à la tétranitrophénylcarbamide de Struve et Radenhausen et fournit par HCl sous pression, à 150°, de la dinitraniline (dér. acétylé f. à 191°). La bis-dinitro-3-5-benzoylhydrazine, obtenue par action de I sur l'hydrazide, f. à 276°, insol. dans l'eau, l'éther, se comporte comme un ac. bibasique et donne un dér. disodé ; chauffée avec HCl alcool. à 100° sous pression, elle se transforme en m-dinitrobenzène.

La nitro-3-amino-5-benzhydrazide, lamelles jaune rouge f. à 221°, sol. dans l'eau bouill., les alcalis, les ac. ét., se forme aussi par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur le nitro-3-amino-5-benzoate d'éthyle de Hübner. La réduction de l'ac. dinitro-3-5-benzoïque lui-même par l'hydrate d'hydrazine fournit à côté du sel diammonium de cet ac. (aig. jaunâtres) le sel diammonium (aig. f. à 207° avec décomp.) de l'ac. nitro-3-amino-5 benzoïque f. à 207°.

Le *chlorhydrate* de la nitro-aminobenzhydrazide, poudre gris rougeâtre f. à 225-226° ou crist. brunâtres f. à 221-222°. Le *dér. benzylidénique* f. à 247-248°, aig. jaunes; le *dér. m.-oxybenzylidénique*, lamelles brunes f. à 242°, le *dér. m.-nitrobenzylidénique*, aig. jaunes, f. à 240°; avec l'acétone on obtient des aig. jaunes f. à 208°; le *dér. diacétylé* f. à 256°; le *dér. dibenzoylé* f. à 236°. La *nitro-3-oxy-5-benzazide* obtenue par l'action de NO^2Na sur l'hydrazide en sol. acétique (comp. jaune rougeâtre) fournit une *anilide* f. à 232°, un nitro-oxyphényléthyluréthane, huile rouge, et une nitro-oxydiphénylurée sym. impures, conduisant au nitro-3-amino-5-phénol. La *bis-nitro-3-amino-5-benzoylhydrazine* jaune, f. à 263-264°, est sol. dans les alcalis et dans les acides.

F. MARCH.

Action de l'hydrate d'hydrazine sur les composés nitrés; T. CURTIUS (III). Sur l'action de l'hydrate d'hydrazine sur l'acide dinitrobenzoïque-2.4; H. F. BOLLENBACH (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 281-301; 12.10.1907). — L'ac. dinitrobenzoïque-2-4 f. à 179° a été préparé par oxydation à l'aide de CrO_3 , du dinitro-2-4-toluène dissous à 45-50° dans SO_3H^2 conc.; il est nécessaire de maintenir le mélange au-dessous de 60°, sinon il se produit une vive combustion.

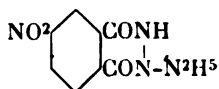
L'action sur cet ac. de l'hydrate d'hydrazine en sol. alcool. fournit, par suite de la réduction du NO^2 en position para, de l'ac. *nitro-2-amino-4-benzoïque*, aig. rouges f. à 255° (*sel d'Ag*, très peu sol., *sel de Na* crist. avec $2\text{H}_2\text{O}$, *éther éthylique* f. à 130°) isomère de l'ac. nitro-4-amino-2-benzoïque déjà connu et f. à 264° (*sel de Na* anhydre; *éther éthylique* f. à 89°). Le *dinitro-2-4-benzonte d'éthyle*, aig. f. à 41°, réagit avec cette même base de différentes façons, mais le groupe NO^2 est réduit avant la formation d'une hydrazide contrairement à ce qui a été observé pour l'ac. 3-5 et il n'a pas été possible d'isoler la dinitro-2-4-benzhydrazide; si l'on ajoute l'hydrate d'hydrazine à une sol. alcool. ou étherée de l'éther précédent, on obtient le *nitro-2-amino-4-benzoate d'éthyle*, aig. jaune clair à f. 130°, à côté de la bis-nitro-2-amino-4-benzoylhydrazine résultant de l'action sur lui de la nitraminobenzhydrazide formée d'abord. Si l'on verse une sol. alcool. de l'éther peu à peu dans de l'hydrate d'hydrazine en excès, on ne forme que l'éther aminé précédent avec un fort dégagement gazeux. Si l'on fait bouillir ce dernier avec un grand excès d'hydrate d'hydrazine dil. (Eb.: 116-118°), on le transforme en *nitro-2-amino-4-benzhydrazide*, crist. jaunes f. à 212°, réduisant la liqueur de Fehling et donnant

avec les aldéhydes, les cétones et les chlorures d'ac. des combin. bien crist. et colorées (*dér. benzylidénique*, crist. jaunes f. à 187-189°, *dér. o-oxy-benzylidénique* f. à 210°, *comb. avec l'acétone*, crist. jaune d'or f. à 204-206°, *dér. dibenzoylé* f. à 239-241°, *dér. triacétylé*, f. à 255°). Par ébull. avec I et l'alc., l'hydrazide fournit la *bis-nitro-2-amino-4-benzoylhydrazine*, crist. brun jaunâtre f. à 238°, dont une autre formation a déjà été indiquée plus haut; par action de NO^2Na , en sol. acétique, on obtient suivant les conditions la *nitro-2-amino-4-benzazide* (NO^2)(NH^2) $\text{C}^6\text{H}^3\text{CON}^3$, flocons jaunes, impurs, détonant quand on les chauffe, ou bien, avec dégagement gazeux, une masse résineuse qui pourrait renfermer la nitro-oxybenzazide. L'azide se transforme: par ébull. avec l'aniline en *nitro-2-amino-4-benzanilide*, aig. f. à 226° (*dér. acétylé*, aig. jaune foncé f. à 238°); par ébull. avec NaOH en ac. nitro-aminobenzoïque; avec l'alc. abs. en *nitro-aminophényluréthane* qui n'a pas pu être purifié mais que NaOH décompose en nitro-2-phénylène-diamine 1.4; par ébull. avec H^2O en *bis-nitro-2-amino-4-phénylurée sym.* $\text{C}^{13}\text{H}^{12}\text{O}^5\text{N}^6$, et nitro-2-phénylènediamine-1.4 qui se produit particulièrement par l'action de NaOH sur l'urée précédente.

L'hydrate d'hydrazine permet encore de transformer le nitrobenzène en aniline, en opérant à 125° sous pression, pendant 6 heures, l'o-nitrophénol en o-aminophénol (à 105° pendant 5 heures), le p-nitrophénol en p-aminophénol (à 115° pendant 8 heures), le m-dinitrobenzène (en sol. alcool.) en m-nitraniline. Les auteurs n'ont pas réussi à réduire par ce procédé les ac. m- et p-nitrobenzoïques en ac. m- et p-aminobenzoïques.

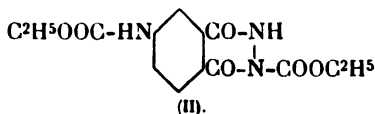
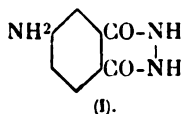
La p-nitrosodiméthylaniline en sol. dans la ligroïne fournit, en présence d'hydrate d'hydrazine, du tétraméthyldiamino-azoxybenzène, f. à 243°, et de la p-aminodiméthylaniline. F. MARCH.

Action de l'hydrate d'hydrazine sur les composés nitrés ;
T. CURTIUS (IV). Sur la β -nitro- et la β -aminophthalhydrazide ;
A. HOESCH (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 301-330 ; 12.10.1907).
 — Si l'on essaye de nitrer la phtalhydrazide, on obtient un résultat négatif; au contraire, l'action de l'hydrate d'hydrazine sur l'éther diéthylique de l'ac. β -nitrophthalique, dissous dans son vol. d'alc., fournit facilement le *sel diammonium de la β -nitrophthalhydrazide*

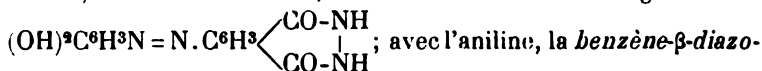


f. au-dessus de 300° , sol. dans l'eau avec color. rouge. La β -nitro-*phthalhydrazide*, déjà brièvement décrite par Bogert et Boroschek (*Journ. Amer. Soc.*, t. 23, p. 740; 1907), possède en général les propriétés de la *phthalhydrazide* et se comporte comme un ac. monobasique; tables jaunes f. à 298° , sol. dans les alcalis et les carbonates alcalins (*sel de K* crist. avec $3\text{H}_2\text{O}$; *sel de Ca*, ppté jaune orangé; *sel de Cu*, ppté vert; *sels de Zn, Pb, Hg, Ag*, peu sol.). Elle ne réagit pas avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, ni avec Br; avec MnO_4K ou CrO_3 , avec les ac. conc. sous pression, on obtient de l'ac. β -nitrophthalique. Traité par CH_3I , le sel de K fournit la *méthyl- β -nitrophthalhydrazide* $\text{C}^9\text{H}^7\text{O}^4\text{N}^3$, aig. jaunes f. à 295° ; il se condense avec l'éther chlorocarbonique en donnant le β -nitro-*phthalhydrazido-carbonate d'éthyle* $\text{C}^{11}\text{H}^9\text{O}^6\text{N}^3$, f. à 115° , et avec l'éther monochloracétique, un produit f. à 182° , la *diacétyl- β -nitrophthalhydrazide* f. à 165° .

La β -nitrophthalhydrazide n'est pas réduite par Sn et HCl; par contre, si l'on traite sa sol. ammoniacale à 60° par H_2S , on la transforme en β -aminophthalhydrazide I.



Ce comp. s'obtient directement par l'action de l'hydrate d'hydrazine seul et en excès à 120 - 140° sur l'éther β -nitrophthalique; aig. jaunâtres crist. avec $1\text{H}_2\text{O}$ et f. au-dessus de 305° ; sa sol. aq. a une réaction ac.; il fournit des sels stables avec les bases fortes (*sel de Na* crist. avec $7\text{H}_2\text{O}$), facilement décomposés par l'eau avec les bases plus faibles (*sel de Cu*) en donnant des sels basiques. Le dér. mono-éthylé f. à 155° peu nettement; l'éther β -aminophthalhydrazido-dicarbonique a la constitution II, lamelles jaunâtres suintant à 100° et f. à 148 - 150° ; le dér. diacétylé, de const. analogue, f. à 212° . La β -aminophthalhydrazide est facilement oxydée par NO^3H conc.; avec HCl conc. sous pression, on obtient du chlorhydrate d'ac. m-aminobenzoïque; MnO_4K et CrO_3 la décomposent complètement. Diazotée, elle fournit soit la β -oxyphthalhydrazide $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^3\text{N}^3$, poudre jaunâtre f. au-dessus de 300° , soit des matières color.; avec la résorcine, on obtient une mat. rouge intense



aminophthalhydrazide $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{O}^3\text{N}^5 + 0.5\text{H}_2\text{O}$, poudre jaune orangé se décomp. à 185 - 187° , qui, chauffée avec de l'aniline et du chlor-

hydrate d'aniline, se transforme en *chlorhydrate de p-aminobenzène-β-azophthalhydrazide*, rouge foncé, renfermant 0.5 H²O, sol. dans les alcalis ; la *base corr.* est une poudre amorphe, rouge, f. au-dessus de 300°, sol. dans les alcalis. Sa sol. alcal. colore les fibres en jaune.

F. MARCH.

Action de l'hydrate d'hydrazine sur les composés nitrés ;
T. CURTIUS (V). Sur l'action de l'hydrate d'hydrazine sur la dinitrophénylhydrazine-1.2.4 ; **M. MAYER** (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 369-400 ; 7.11.1907). — Dans l'action de l'hydrate d'hydrazine sur la dinitrophénylhydrazine-1.2.4, on n'observe pas de réduction des groupes NO², mais la formation du m-nitroben-

zène-azimidol $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{OH} \end{array}$ qui n'est due qu'à la réaction alcaline de la base.

La dinitrophénylhydrazine f. à 197° et beaucoup de ses dér. ont déjà été étudiés par Curtius et Dedichen (*Bull. Soc. chim.*, (3), t. 12, p. 1403 ; 1894) et par Purgotti (*Bull. Soc. chim.*, (3), t. 14, p. 654 ; 1895). Avec C⁶H⁵.N=CS, elle donne la dinitrophénylthiophénylsemicarbazide-1.2.4, aig. jaunes f. à 186-187° ; avec C⁶H⁵COCl, la dinitrophénylmonobenzoylhydrazine-1.2.4, C¹³H¹⁰O⁵N⁴, lamelles rouge orangé f. à 206-207° ; la dinitrophénylpicrylhydrazine-1.2.4 C¹³H⁷O¹⁰N⁷, crist. jaunes, f. à 226-227° ; la dinitrophénylacétylhydrazine, déjà étudiée, se forme même par ébull. avec de l'ac. acétique très ét. Contrairement aux indications de Curtius et Dedichen, la dinitrophénylhydrazine-1.2.4 ne se dissout pas dans les alcalis, mais elle est immédiatement décomposée par eux, soit en sol. ét. à chaud, soit en sol. conc. à froid, avec dégagement de N et sans formation de dinitrophénol-1.2.4.

La dinitrophénylhydrazine se dissout à chaud dans l'hydrate d'hydrazine pur ou en sol. aq. avec une color. rouge foncé en donnant du m-nitrobenzène-azimidol. Ce comp. se forme plus facil., par ébull. en sol. alcool. avec un grand excès d'hydrate d'hydrazine, à l'état de dér. *diammonium* C⁶H⁸O³N⁶, f. à 205-206°, sol. dans l'eau, avec color. rouge, d'où il est ppté par les ac. ; prismes jaunes, sol. dans le nitrobenzène bouill., l'eau, l'al., insol. dans C⁶H⁶ et l'éther. Il détone à 190-192° et se dissout dans les alcalis et les carbonates alcalins en donnant des sels : *sel de Na*, aig. rouges ; *sel de K*, prismes jaune orangé ; *sel de NH⁴*, aig. jaune clair se décomp. rapidement. Ceux-ci donnent par double décomp. des sels de Mg, Ca, Ba, Ag, Cu, Pb, Hg, qui détonent quand on les

chauffe. Le *sel d'aniline* est très stable, aig. jaunes f. à 159-160°. Comme les phénols, le m-nitrobenzène-azimidol fournit un *éther éthylique*, aig. jaunes f. à 79-80°, sol. dans l'éther et l'alc. abs. ; un *éther méthylique* en aig. f. à 129-130° ; un *éther benzylique*, prismes f. à 115-116°, peu sol. dans l'éther ; un *dér. benzoylé*, f. à 160-161°, se décomp. en présence d'alc. en éther benzoïque et m-nitrobenzène-azimidol ; un *dér. acétylé*, comp. blanc très instable. Par oxydation avec MnO^4K , on obtient le même ac. azimidol-éthylènedicarbonique que Zincke et Schwarz ont préparé à partir du benzène-azimidol (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 24, p. 798 ; 1900) ; anhydre cet ac. fond à 152-153°. La réduction par HI à 140-150° n'a pas fourni de comp. iodé analogue à celui qu'ont isolé les auteurs précédents. Avec Sn et HCl, on obtient le *chlorhydrate de m-aminobenzène-azimidol* $\text{C}^6\text{H}^7\text{ON}^+\text{Cl}$, f. à 220° en charbonnant ; ce comp. se forme aussi par réduction de l'éther éthylique de l'azimidol ; en traitant sa sol. aq. conc. par les alcalis, on n'a pas pu isoler le m-aminobenzène-azimidol libre ; avec NO^3Na en présence d'acétate de Na, il se transforme en une mat. color. violette qui doit avoir la constit. $\text{N}^3\text{OH}-\text{C}^6\text{H}^3\text{N}=\text{NC}^6\text{H}^3\text{NH}^2-\text{N}^3\text{OH}$; la diazotation se fait, par contre, normalement en sol. fortement acide. Par évaporation avec de l'anhydride acétique, le chlorhydrate précédent se transforme en *m-diacétylaminobenzène-azimidol*, f. vers 202° avec décomp., sol. à chaud dans l'ac. acétique avec formation d'*acétate de m-aminobenzène-azimidol*, détonant à 235-236° sans fondre. Ce dér. se forme directement en faisant bouillir le chlorhydrate avec un grand excès d'anhydride acétique en présence d'acétate de Na et traitant par l'eau.

En vue d'obtenir le *dinitro-3.5-benzène-azimidol*, les auteurs ont également étudié l'action des alcalis et de l'hydrate d'hydrazine sur la trinitrophénylhydrazine-1.2.4.6 sans réussir à isoler ce composé.

F. MARCH.

Sur quelques dérivés de la p-xylidine ; G. SCHULTZ et A. PÉTÉNY (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 331-336 ; 12.10.1907). — Quand on décompose, dans la purification de la p-xylidine, son dér. benzylidénique par SO^4H^2 , on obtient, comme produit secondaire résultant de l'action de $\text{C}^6\text{H}^5\text{CHO}$ sur le sulfate de p-xylidine, une base f. à 208° qui n'est autre que le *di-p-amino-di-p xylylphénylméthane* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}.[\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2.\text{NH}^2]^2$. On prép. ce comp. plus facilement en chauffant 6 heures à reflux un mél. de benzaldéhyde et de p-xylidine avec HCl en sol. alcool., traitant par l'eau, puis par SO^4H^2 , et séparant l'excès d'aldéhyde et d'amine. Prismes

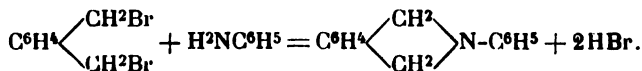
jaune clair insol. dans l'eau, peu sol. dans l'éther; *dér. diacétylé*, aig. f. à 217°; le *dér. dibenzoylé* f. à 249-250°; le *chlorhydrate* est à peine sol. dans l'eau et dissocié à l'ébull. Avec NO^2H , la base fournit un *phénol* f. à 162° dont le *dér. diacétylé* $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}^4$, crist. en aig. f. à 158°.

Le *di-p-amino-di-p-xylyl-m-nitrophénylméthane*, obtenu de même avec la *m*-nitrobenzaldéhyde, est en aiguilles jaunâtres: $2\text{C}^{13}\text{H}^{15}\text{N}^2\text{O}^2 + \text{C}^6\text{H}^6$, f. à 216°; débarrassé de C^6H^6 et crist. dans l'alc., il donne des aig. jaune orangé f. à 227°; (*dér. diacétylé* f. à 232°; *dér. dibenzoylé* f. à 261-262°).

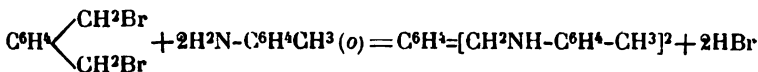
Le *di-p-amino-di-p-xylyl-p-nitrophénylméthane* forme avec C^6H^6 une comb. en prismes f. à 162° et avec l'alc. une comb. f. à 237° (*dér. diacétylé* f. à 192°; *dér. dibenzoylé* f. à 258-259°; *chlorhydrate*, lamelles jaunâtres).

F. MARCH.

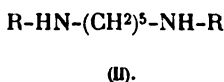
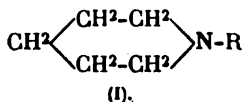
Sur l'empêchement stérique produit par un substituant ortho, dans les formations de chaînes fermées; M. SCHOLTZ et E. WASSERMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 852-858; 19.2.1907). — Scholtz a montré que les amines aromatiques réagissent différemment sur les dibromures-1.4 suivant qu'elles sont ou non *o*-substituées. — Ainsi le dibromure d'*o*-xylylène et le dibromo-1.4-pentane fournissent, avec les amines simples ou *p*- ou *m*-substituées des chaînes fermées telles que :



Par contre l'*o*-toluidine donne la base secondaire :



Les auteurs étudient aujourd'hui, dans le même sens, et avec les mêmes résultats, l'action des bases aromatiques sur le dibromure de pentaméthylène $\text{BrCH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{Br}$. Ils obtiennent ainsi, soit des pipéridines substituées à l'azote (I), dans le premier cas, soit des dérivés de la pentaméthylène-dianiline (II), dans le deuxième cas.



Voici les produits obtenus dans l'étude de ces condensations : avec l'*o*-toluidine : *Pentaméthylène-di-o-toluidine* ($\text{R}=\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4$).

Prismes f. à 77°, Éb. 290° sous 20 mm. Avec la *m*- et la *p*-toluidine : *m*- et *p*-tolylpipéridines $C^5H^{10}N.C^7H^7$, la première f. à 126°, la deuxième à 122°. Avec l'*o*-nitraniline : *Pentaméthylène-di-o-nitraniline* ($R=C^6H^4NO^2$ -) aig. rouges f. à 56°. — Avec la *p*-nitraniline : *N-p-nitrophénylpipéridine* $C^5H^{10}N.C^6H^4NO^2$, aig. jaunes f. à 114°. — On a obtenu de même avec la pseudocumidine, la *pentaméthylène-di-pseudocumidine* ($R=C^6H^3(CH^3)^3$) lamelles f. à 116°; avec l' α -naphtylamine, la *pentaméthylène-dinaphtylamine* ($R=C^{10}H^7$) lamelles jaunâtres f. à 61°; avec la β -naphtylamine, la *N- β -naphtylpipéridine* $C^5H^{10}N.C^{10}H^7$, lamelles f. à 54°; avec l'*o*-chloraniline, en chauffant à 135°, la *pentaméthylène-di-o-chloraniline*, crist. f. vers 300°; avec la *p*-chloraniline, la *p-chlorophénylpipéridine*, lamelles f. à 202°; avec l'*o*-anisidine, la *bis-o-méthoxyphénylpentaméthylènediamine*, prismes f. à 131°; avec la *p*-anisidine, la *p-méthoxyphénylpipéridine* f. à 370°; avec l'ac. *o*-aminobenzoïque, l'*acide pentaméthylène-bis-aminobenzoïque*, aig. f. à 171°; avec les acides *m*-et *p*-aminobenzoïques les *m*- et *p*-carboxyphénylpipéridines f. à 227° et à 188°; avec la vic. *m*-xylidine, la *pentaméthylène-di-m-xylidine* ($R=C^6H^3(CH^3)^3$), lamelles f. à 228°.

V. AUGER.

Point de fusion de la phénylhydrazine et de quelques osazones; E. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 73-77; 18.1.1908). — A la suite de divergences dans les pts de f. attribués à ces comp., l'auteur a repris certaines de ces déterminations : la phénylhydrazine pure f. à 19°,6, le thermomètre étant placé dans la masse en fusion. En ce qui concerne les osazones qui se décomposent en fondant, si l'on a soin de chauffer la substance dans un tube capillaire en élevant la temp. de 1° en 2-3 secondes, on obtient les résultats suivants : la phénylglucosazone f. à 205° (208° corr.) ; la phénylgalactosazone f. à 186° (188° corr.) ; la phénylmaltosazone f. vers 205° (208° corr.) ; la phényllactosazone commence à fondre à 200° (203° corr.) et est complètement fondue à 210-212° (213-215° corr.) ; la phénylhydrazone de l'ac. pyruvique f. à 192° et beaucoup plus bas si l'on chauffe lentement ; la glyoxalphénylosazone f. à 169-170° (171-172° corr.). Dans la préparation des osazones il est bon de noter que si l'on peut employer, au lieu du mélange de chlorhydrate de phénylhydrazine et d'acétate de Na, une sol. de phénylhydrazine dans la quantité corr. d'ac. acétique dil., il est avantageux dans certains cas d'ajouter à la sol. du NaCl ; les osazones peu sol., en particulier, s'obtiennent mieux par le premier procédé.

F. MARCH.

Sur l'action de la phénylhydrazine sur l'acide itadibromopyrotartrique; Fr. FICHTER et M. GUGGENHEIM (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 545-551; 20.12.1907). — Si l'on chauffe une mol. d'ac. itadibromopyrotartrique en sol. aq. avec 4 mol. de phénylhydrazine, on obtient avec dégagement de CO^2 la *phénylhydrazone-hydrazide butanaloïque*, déjà décrite par Perkin et Sprankling comme phénylhydrazide de la phénylhydrazone de l'ac. β -aldéhydropropionique (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 22, p. 345; 1899). Ce comp., $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{ON}^4$, aig. incol. f. à 184-185°, est oxydé en sol. alcool. par l'oxyde rouge de Hg ou même par l'air en *diphényldihydrotétrazone de la phénylhydrazide butanaloïque*, $\text{C}^{32}\text{H}^{34}\text{O}^3\text{N}^8$, f. à 122°. Celle-ci, chauffée avec de la phénylhydrazine, régénère le comp. primitif; avec de l'ac. HCl conc. elle est transformée en *diphényldihydrotétrazone butanaloïque* $\text{C}^{30}\text{H}^{32}\text{O}^4\text{N}^4$, lamelles f. à 160° qui ne possède pas cependant de propriétés ac. ce qui confirme l'hypothèse d'Auger de la formation d'un sel interne; l'action de $\text{Ba}(\text{OH})^2$ à chaud fournit cependant un *sel de Ba*, jaunâtre, très soluble.

On obtient de la même façon la *p.-bromophénylhydrazone de la p.-bromophénylhydrazide butanaloïque*, $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{ON}^4\text{Br}^2$, aig. f. à 206°, la *p.-tolylhydrazone de la p.-tolylhydrazide butanaloïque* $\text{C}^{18}\text{H}^{22}\text{ON}^4$, lamelles f. à 217°, qui donne par oxydation une *di-p.-tolylidihydrotétrazone* en aig. jaunes f. à 153°. F. MARCH.

Sur le phénol-trisazobenzène; G. HELLER et O. NOETZEL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 58-61; 28.6.1907). — Ce comp., décrit en même temps par Grandmougin et Freimann (*Bull. Soc. chim.*, (4), t. 4, p. 6; 1908), se forme par l'action du chlorure de diazonium sur une sol. alcaline de phénol, ou bien de phénoldisazobenzène. Par réduction à l'aide du chlorure stanneux et benzoylation, il se transforme en tétrabenzoyltriaminophénol identique à celui que l'on obtient à partir de l'ac. picrique. Son *dér. acétylé*, aig. jaune rouge, f. à 165°; son *dér. benzoylé*, (aig.) f. à 142°. L'ac. sulfurique conc. le dissout avec color. rouge, mais ne le sulfone pas, même au B.-M.; la sulfonation se produit avec l'ac. fumant à 200/0 qui donne une color. rouge violet. F. MARCH.

Condensation des aldéhydes avec le cyanure de benzyle α -carboxylé; J. GYR (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1201-1214; 9.3.1907). —

Acide α -cyano-stilbène-carbonique-2, $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{C}(\text{CN}) \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$: $\text{CH.C}^6\text{H}^5$. On

laisse trois jours en contact mol. égales d'ald. benzoïque et du

cyanure *o*-carboxylé avec de la lessive de soude à 30 0/0. L'acide libre crist. de l'alcool en prismes blancs, f. avec déc. vers 163°.

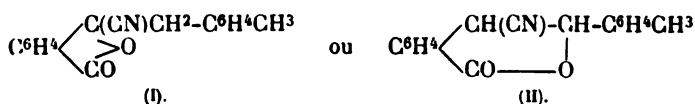
Sel d'Ag : aig. *Ether éthylique* obtenu par l'action de C^2H^5I sur la sol. alcool. du sel de K. Aig. f. à 62°5. — *Phényl-3-bromo-*

4-cyano-4-dihydro-isocoumarine $C^6H^4 \begin{matrix} \swarrow CBr(CN)CH-C^6H^5 \\ \searrow CO-O- \end{matrix}$, ob-

tenu facilement, soit en traitant l'acide ou l'éther précéd. par Br, soit en ajoutant à une sol. alcaline de l'acide, une sol. alcaline de Br, et acidulant. Crist. insol. en Aq, déc. par NaOH en sol. chaude. Perd HBr par chauffage, en fournissant la *phényl-3-cyano-4-isocoumarine* f. à 205°.

— *Acide méthyl-4'-α-cyanostilbène-carbonique-2* $C^6H^4 \begin{matrix} \swarrow C(CN)=CH.C^6H^4.CH^3 \\ \searrow CO^2H \end{matrix}$. Obtenu comme le précéd.

avec l'ald. *p*-toluique. Aig. f. à 151°; vers 20° au-dessus de son point de fusion, il perd de l'eau et fournit une *lactone isomérique*



Crist. microscop., insol. en Na^2CO^3 , f. à 157°, sol. en rouge foncé dans H^2SO^4 conc. — *p-Toluy-3-bromo-4-cyano-4-dihydro-isocou-*

marine $C^6H^4 \begin{matrix} \swarrow CBr(CN)-CH.C^6H^4.CH^3 \\ \searrow CO-O- \end{matrix}$. Obtenue comme le précéd.

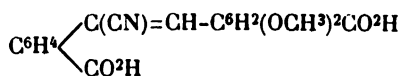
Crist. f. à 173°. Chauffée au-dessus de ce point, elle perd HBr et donne la *p-toluy-3-cyano-4-isocoumarine*, f. à 194°.

— *Acide oxy-3'-α-cyanostilbène-carbonique*, obtenu par cond. de la *m*-oxybenzaldéhyde comme les précéd.; aig. f. à 160°.

— *Acide nitro-2'-α-cyanostilbène-carbonique*. Obtenu avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde. Belles aig. f. à 190°.

Sels de Ba, Na. Par réduction au sulfure d'ammonium, on obtient l'*acide aminé* corr. Aig. déc. vers 245°. — *Acide chloro-α-cyanostilbène-carbonique-2*. Les isomères 2', 3' et 4' sont obtenus avec les chlorobenzaldéhydes corr., l'*acide-2'* f. à 182°; le 3' f. à 148°; le 4' f. à 182°.

Acide diméthoxy-3'.4'-α-cyanostilbène-dicarbonique-2.2'



obtenu par cond. de l'acide opianique; lamelles f. à 194°.

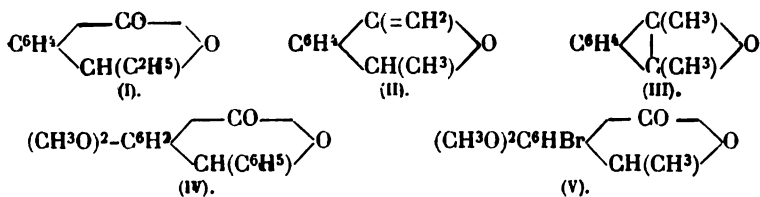
— *Cyanure d'isonitroso-o-carboxybenzyle* $C^6H^4 \begin{matrix} \swarrow C(CN):NOH \\ \searrow CO^2H \end{matrix}$, obtenu

par cond. du cyanure *-o.* carboxylé et du nitrite d'amyle en présence d'une mol. de C^3H^5ONa . Aig. microsc. grisâtres, f. (déc.). vers 235° .

V. AUGER.

Sur quelques phthalides et méconines ; E. MERMOD et H. SIMONIS (*D. ch. G.*, t. 41, p. 982 ; 11.4.1908). — L'action de l'iodure de magnésium-éthyle sur l'acide *o.*-phthalaldéhydique donne l'*éthylphthalide* (I). La même réaction effectuée avec l'iodure de phénylmagnésium fournit l'*α-phénylphthalide*. L'*α*-méthylphthalide traitée par l'iodure de Mg-méthyle donne, d'autre part, l'*anhydro-α,α-diméthylhydrophthalide* (II) ou (III). Ce corps cristallise dans l'alc. étendu en aig. qui se ramollissent et se colorent en rouge vers 140° et fondent à 153° avec déc. Insol. dans l'eau, les acides et les alcalis. L'*α-phénylméconine* (IV) a été obtenue par l'action de l'iodure de Mg-phényle sur l'acide opianique. Crist. dans l'alc. absolu en prismes F. à 112° , peu sol. dans l'éther, insol. dans l'eau bouillante et la ligroïne. Par action des alcalis bouillants, il y a ouverture de la chaîne, mais celle-ci se referme dès qu'on acidifie. La solution sulfurique est incolore à froid mais se colore en pourpre par action de la chaleur. La sol. dans l'acide sulfurique fumant est colorée en bleu foncé. Si dans les réactions précédentes on cherche à remplacer les iodures de Mg-alcoyles par les bromures correspondants, on n'obtient aucun résultat.

Les bromo-alcoylméconines peuvent être obtenues, soit par action des dérivés organo-magnésiens sur l'ac. bromo-opianique, soit par action du brome sur les alcoylméconines en solution aqueuse et à chaud. *α-Méthylbromoméconine* (V). Cristallise dans l'alc. étendu en feuillets, F. à 77° ; *α-éthylbromoméconine*, f. à 79° .



Nitro-α-éthylméconine. Par action de l'acide nitrique fumant sur l'éthylméconine. Feuilletts ou tables légèrement jaunes, f. à $103^\circ,5$, facilement sol., sauf dans l'éther. Sol. en jaune dans les alcalis bouillants.

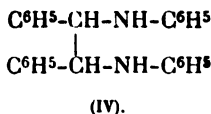
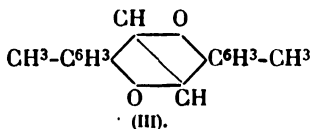
La réduction par Sn et HCl donne l'amino-éthylméconine correspondante, cristallisant en prismes fusibles à 158° . *Chlorhydrate*, f. à 196° (déc.). *Chloroplatinate* en aig. se déc. à 172° . *Chloraurate* vert se décomposant à 200° .

E. E. BLAISE.

Produits de réduction des bases de Schiff; O ANSELMINO (*D. ch. G.*, t. 41, p. 621; 7.3.1908). — En réduisant l'*o*.-oxy-*m*.-méthylbenzylidène-aniline (I) au moyen de la poudre de zinc et de l'acide acétique, à la température ordinaire, ou au moyen du sodium et de l'alc. absolu, on obtient l'*o*-oxy-*as*-*m*.-xylylaniline (II).



Celle-ci se forme encore quand on fait bouillir l'alcool oxyméthylbenzylque correspondant avec de l'aniline. On crist. dans la ligroïne en aig. qui fondent à 101°, facilement sol. dans l'alc. et le benzène. L'*amide acétique* correspondante, obtenue par action de l'anhydride acétique fond à 102°. — L'action prolongée de l'acide acétique et de la poudre de zinc, au bain-marie, sur l'aldéhyde résultant de l'hydrolyse du composé (I) fournit le di-éso-anhydride de la di-*o*.-oxy-*m*.-méthylhydrobenzoïne (III).



Celui-ci crist. dans l'alc. en aig. f. à 172°. Par cristallisations répétées dans l'acide acétique, on obtient une autre modification qui fond à 194° qui est stable vis-à-vis de la soude alc. bouillante et qui se dissout dans l'acide sulfurique avec coloration rouge sang. — La réduction du composé I par l'amalgame d'aluminium en présence d'éther fournit le *di*-*o*.-oxy-*di*-*m*.-méthyldianilino-*dibenzyle*, cristaux peu sol. dans l'éther froid, f. à 169°. *Dérivé tétracétylé* très peu sol. dans le benzène, f. à 262°. La réduction de la benzylidène-aniline donne, dans les mêmes conditions, le *dianilnodibenzyle* (IV) qui crist. dans l'alc. méthylique en feuillets, f. à 139°. Très sol. dans le benzène, très peu sol. dans la ligroïne. Par crist. répétées dans l'alc., on obtient une autre modification peu sol. dans l'alc. et cristallisant en aig. f. à 164°. *Dérivé diacétylé* incristallisable. *Dérivé dibenzoylé* cristallisant dans un mélange de chlorof. et de benzène en aig., se sublimant au-dessus de 300°.

E. E. BLAISE.

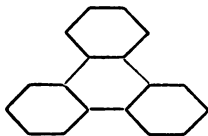
Pentaphénylthane et hexaphénylthane; A. E. TSCHIT-SCHIBABIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 367-369; 9.1.1907). La question de formule de structure du triphénylméthyle de Gomberg n'est pas encore élucidée totalement. Pendant que l'auteur maintient que ce composé est de l'hexaphénylthane, d'autres savants affirment que l'hexaphénylthane vrai serait un corps ayant de tout autres

propriétés que le triphénylméthyle, et serait d'une grande stabilité. Gomberg, ayant préparé le pentaphénylthane, l'a trouvé très stable, ce qui concourrait à soutenir cette dernière opinion. Par contre l'auteur, en étudiant la stabilité du pentaphénylthane de Gomberg, constate que, à son point de fusion, 178°, ce carbure est décomposé en tétraphénylthane et hexaphénylthane. De même, par chauffage avec HCl, en sol. benzénique, à 150°, il fournit un mélange de tétraphénylthane et de triphénylméthane et triphénylchlorométhane; ces 2 derniers provenant de la scission de l'hexaphénylthane formé d'abord. On doit donc admettre comme bien fondée l'opinion de l'identité du triphénylméthyle et de l'hexaphénylthane. Quant à l'hexaphénylthane de J. Schmidlin c'est probablement du tétraphénylméthane impur. Il n'y a pas lieu non plus d'admettre l'opinion de Vorländer, d'après laquelle il y aurait deux hexaphénylthanes; l'un A instable, l'autre B stable.

V. AUGER.

Sur le triphénylène; C. MANNICH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 159-165; 13.12.1906). — Le dodécahydrotriphénylène perd de l'hydrogène par distillation sèche sur la poudre de zinc et fournit, avec de mauvais rendements, le triphénylène. Ce dernier se produit presque quantitativement par passage de ses vapeurs vers 450-500° sur du Cu métallique dans un courant de CO^2 . $\text{C}^{18}\text{H}^{14}=\text{C}^{18}\text{H}^{12}+12\text{H}$.

Schmidt et Schultz ont isolé, parmi les produits de pyrogénéation du benzène, un carbure fusible à 196° et qu'ils ont nommé triphénylène. L'auteur a répété ce travail et constaté que ce produit était identique avec le sien. — Le triphénylène :



crist. de l'alcool en aig. f. à 198°; ses solutions possèdent une fluorescence bleue. Il se combine à l'acide picrique. Oxydé par CrO^3 il fournit des dérivés quinoniques non étudiés. L'acide azotique le transforme en un *dérivé trinitré*, aig. déc. vers 335°. L'oxydation nitrique fournit, en petite quantité de l'acide mellique, tandis que la plus grande partie du produit est détruite.

V. AUGER.

Sur la naphtylènedihydrazine-2.3; H. FRANZEN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 205-232; 26.8.1907). — La naphtylène-dihydrazine-2.3, $\text{C}^{10}\text{H}^6(\text{NH}.\text{NH}^2)_2$ dont la préparation par l'action de

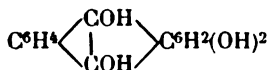
l'hydrate d'hydrazine en présence de sulfite d'hydrazine sur le dioxynaphtalène-2.3 a déjà été décrite par l'auteur (*Bull. Soc. chim.*, (3), t. 34, p. 603; 1905), se forme encore sans l'emploi de sulfite, mais avec de moins bons rendements. Cette base présente des pt. de f. différents suivant le solvant employé pour la crist. : 155-156° (C^6H^6 , alc.), 167-168° (eau); 175-176° (alc. amylique); elle f. en noircissant et en se décomposant; elle possède les propriétés des hydrazines primaires, réduit la liqueur de Fehling, la sol. d'Ag ammoniacale, se dissout en rouge foncé dans SO^4H^3 conc. L'action de l'oxyde jaune de Hg et celle de NO^3H seront ultérieurement étudiées. Le *chlorhydrate* et le *sulfate* sont des masses crist. blanches, sans pt. de f. net; *picrate*, lamelles jaune foncé, *acétate*, aig. f. à 141-142° avec décomp. La naphtylène-dihydrazine est particulièrement instable vis-à-vis des acides; chauffée avec HCl à 20 0/0, elle se transforme en naphtylène-azimide-2.-3. Avec SO^4Cu en sol. aq. elle est oxydée en naphtalène; en sol. chlorhydrique, on obtient le dichloro-2-3-naphtalène. La *semicarbazide* $C^{12}H^{14}O^2N^6$, f. à 234-235° avec décomp., insol.; la *phénylthiosemicarbazide* f. à 166° avec décomp.; *dér. diacétylé*, aig. f. à 231° avec décomposition.

Avec les aldéhydes et les cétones, elle fournit facilement les hydrazones corr. La *dibenzylidène-hydrazone*, aig. jaune citron, f. à 205° avec décomp.; la *m.-chlorobenzylidène-dihydrazone*, aig. jaunes, f. à 192-193°; l'*acétone-hydrazone* f. à 145-146°; l'*acétophénone-hydrazone* est en lamelles f. à 144°; l'*hydrazone* corr. à l'ac. pyruvique (aig. jaunes) f. à 180° avec décomp. Ces hydrazones jouissent de la propriété de se condenser avec une nouvelle mol. d'aldéhyde. Avec la benzaldéhyde on obtient la *dibenzylidène-hydrazone* de la μ -*phényl-N-diamino-2-3-naphtodihydroglyoxaline* déjà étudiée par l'auteur (*Bull. Soc. chim.*, (3), t. 34, p. 604; 1905, et (4), t. 2, p. 643; 1907). Le *dér. analogue* corr. à la *m.-chlorobenzaldéhyde* f. à 218° et celui qui corr. à l'*o*-oxybenzaldéhyde, f. à 242° avec décomp. Avec l'acétylacétone, la benzoylacétone et l'éther benzoylacétique, la dihydrazine fournit des pyrazols ou pyrazolones : le *naphtylène-di-2-3-diméthyl-3-5-pyrazol* $C^{20}H^{20}N^4$, est en aig. jaunâtres f. à 126-127°, sol. dans les solvants ordinaires (*picrate* f. à 187-188°; *chlorhydrate*, ppté floconneux; *di-iodométhylate*, lamelles jaunes f. à 225°); le *naphtylène-di-2-3-méthyl-3-phényl-5-pyrazol* f. à 191° (*picrate*, lamelles jaunes f. à 200°; *chlorhydrate*, aig.); la *naphtylène-di-2-3-phényl-3-pyrazolone*, poudre brun jaune, f. à 245° (*dér. di-isonitrosé*, aig. brun rouge, f. à 222°).

F. MARCH.

Emploi de l'hydrosulfite de sodium comme réducteur des substances organiques ; E. GRANDMOUGIN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 124-142 ; 7.8.1907). — L'emploi de l'hydrosulfite de soude comme réducteur a déjà été signalé par l'auteur (*Bull. Soc. chim.*, (4) t. 2, p. 87, 432 et 478 ; 1907). En plus des nombreuses réductions déjà décrites dans ces mémoires, il a encore pu dédoubler le Ponceau 2 R en xylidine et sel ac. de Na de l'ac. amino-1-naphtol-2-disulfonique-3-6, très sol. dans l'eau bouill., le Ponceau 2 G en aniline et ac. amino-1-naphtol-2-disulfonique-3-6 ; l'Orangé G et l'ac. α -naphtylamine-azo- β -naphtoldisulfonique G donnent de même l'ac. amino-1-naphtol-2-disulfonique-6.8. Le Bordeaux S est dédoublé en ac. naphthionique et ac. amino-1-naphtol-2-disulfonique 3.6 ; l'azorubine en ac. naphthionique et ac. naphtol-1-amino-2-sulfonique 4 ; ce dernier ac. s'obtient plus facilement par réduction de l'ac. aniline-azo- α -naphtol- α' -sulfonique. Ce procédé permet encore de transformer l'oxy-azobenzène en p.-aminophénol, l'ac. benzène-azo- α -oxynaphtoïque en ac. amino-4-oxynaphtoïque-1, la benzène-azo- β -naphtylamine en naphtylènediamine-1-2 ; mais tandis que les ac. p. et m.-nitrobenzène-azosalicyliques subissent, comme on l'a vu, le dédoublement normal, le dér. o-nitré est réduit en ac. oxyphénylphènetriazolcarbonique f. à 297°. L'o-nitro-azo-benzène fournit par l'action de l'hydrosulfite, de l'aniline, de l'o-phénylènediamine, du phénylaziminobenzène et de l'oxyde de phénylaziminobenzène.

En ce qui concerne les cétones, il n'a pas été possible de réduire par ce procédé la cétone de Michler [(CH³)²NC⁶H⁴]²CO. La quinizarine est transformée en hydrure de quinizarine ou leucoquinizarine II, aig. jaunes ou orangées f. à 153-154°. Cet hydrure qui possède vraisemblablement la constitution d'un dioxy-oxanthranol-1.4 :



fournit avec l'aniline soit la mono-anilide de la quinizarine, aig. f. à 153°, soit la dianilide f. à 218°. L'alizarine est également réduite par l'hydrosulfite ; il ne se forme pas de la désoxy-alizarine, mais très probablement le m.-dioxy-oxanthranol-1.2. L'indigo finement divisé est transformé en indigo blanc.

F. MARCH.

Sur la constitution et la coloration des dérivés des dioximes de l'o-benzoquinone et de la naphtoquinone ; HANTZSCH et GLOVER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4344-4350 ; 1907). — La dioxime de l'o-benzoquinone est faiblement colorée : elle donne des sels

alcalins d'un rouge sombre et un anhydride incolore. Quant à ses dérivés alcoylés et acylés $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{NOK} \\ \text{NOK} \end{smallmatrix}$, ils sont d'une telle instabilité qu'on ignore leur vraie couleur.

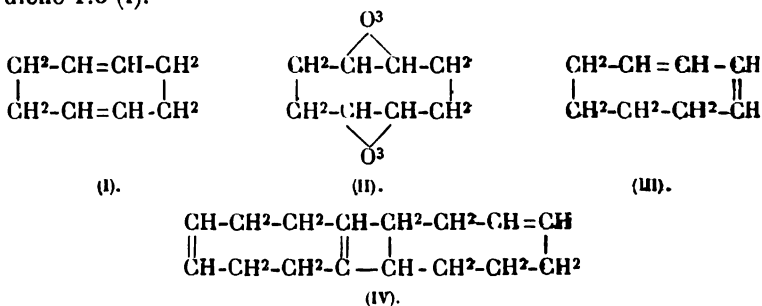
L'auteur a préparé les dérivés analogues de la dioxime de la β -naphthoquinone et, joignant ses observations à celles de Schmidt et Söll sur les composés correspondants de la série du phénanthrène, il conclut que les différences de couleur des corps d'une même série ne sont explicables que par des transpositions moléculaires.

La manière la plus simple de symboliser ces différences consiste à admettre deux types de combinaisons, l'un, cétolide, incolore, l'autre, quinoïde, coloré.

H. COPAUX.

Sur la constitution du cyclo-octadiène de la pseudopelletiérine; C. HARRIES (*D. ch. G.*, t. 44, p. 671; 7.3.1908). — Jusqu'ici, la position des doubles liaisons dans le cyclo-octadiène résultant du dédoublement de la pseudopelletiérine était indéterminée.

Les recherches effectuées par l'auteur sur ce carbure (action de l'ozone) montrent qu'il est constitué par un mélange de deux corps. La partie principale (80 0/0) est constituée par le cyclo-octadiène-1.5 (I).



En dissolvant le cyclo-octadiène dans le tétrachlorure de carbone et traitant par l'ozone, il se précipite un ozonide. Celui-ci est constitué par un diozonide saturé dont la constitution est établie par ce fait que l'action de l'eau le transforme en dialdéhyde succinique et acide succinique (II). Dans le tétrachlorure de carbone reste en solution un ozonide non saturé, liquide, que l'eau ne dédouble pas. Ce dernier ozonide dériverait d'un autre carbure, probablement le bicyclo-octène de Willstaetter et Veraguth. Mais comme un bicyclo-octène devrait fournir un mono-ozonide

saturé, il est possible que le carbure désigné sous ce nom soit, en réalité le cyclo-octadiène-1.3 (III). Le cyclo-octadiène de Wills-taetter serait alors l'isomère 1.4.

Diozonide du cyclo-octadiène-1.5. — Masse blanche, amorphe, peu sol. dans tous les dissolvants organiques, soluble dans la soude avec coloration brune, décomposable par l'acide sulfurique. Ce corps est dédoublé par l'eau avec production de O, d'aldéhyde et d'acide succiniques.

Le **mono-ozonide** est huileux, soluble dans l'hexane et présente toutes les réactions des ozonides. Il décolore la solution acétique de brome en donnant un produit solide, blanc et peu stable, qui se résinifie par chauffage avec de l'eau.

La polymérisation du cyclo-octadiène à froid donne le dicyclo-octadiène qui, traité par l'ozone, fournit un ozonide explosif, très analogue à celui du carbure monomère. Par ébullition avec l'eau, il donne également de l'aldéhyde succinique et la constitution du carbure pourrait être représentée par la formule (IV). D'après les résultats analytiques, il semble cependant qu'il y ait dépolymérisation partielle au cours de l'action de l'ozone et l'ozonide obtenu pourrait être identique à celui du carbure monomère. — L'ozonide obtenu en partant du polycyclo-octadiène constitue une poudre d'un rouge brun, ne possédant pas de propriétés explosives, insol. dans tous les dissolvants et difficilement décomposable par l'eau avec formation d'aldéhyde succinique. Ce corps est différent du diozonide que donne le carbure monomère et, par suite, il n'y aurait pas dépolymérisation sous l'action de l'ozone. — L'auteur a d'autre part examiné la polymérisation du cyclo-octadiène dans le but de rechercher s'il ne serait pas possible d'arriver à des produits analogues au caoutchouc ou à la gutta-percha. Ces recherches n'ont conduit à aucun résultat concluant. E. E. BLAISE.

Sur quelques dérivés de l'acide déhydrocamphéniliqne; M. J. KONOVALOF (*Journ. Soc. phys. chim., R., t. 38, p. 718-722; 1906, fasc. 4*). — L'auteur a préparé l'ac. déhydrocamphéniliqne $C^{10}H^{14}O^2$ au moyen du produit de la nitration du camphène $C^{10}H^{15}NO^2$, qu'il a chauffé à l'ascendant pendant 1 h. avec 8 parties de SO^4H^2 add. de 3 fois son volume d'eau. Cet acide, recristallisé dans C^6H^6 ou l'éther de pétrole, est en lamelles rhombiques, F. 148°5-149°. Il a un caractère saturé, ses sels ne décolorant pas immédiatement la sol. de MnO^4K . Le sel de Na est sol. dans l'eau et cristallise en aiguilles par évaporation; le sel d'Ag est peu sol. dans l'eau. Le chlorure $C^{10}H^{13}OCl$ s'obtient avec bon rend. en

chauffant l'acide bien sec avec un excès de PCl_3 ; il est en gros cristaux; on le purifie par dist. sous pression réduite; Éb. 116-117° sous 15 mm.; Éb. avec déc. partielle à 229-230° sous 745 mm.; F. 37°5-38°5. L'éther le dissout bien; l'eau le convertit assez rapidement en acide; l'alcool le dissout lentement à froid, le transformant en l'éther $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{O}^2\text{C}^2\text{H}^3$, liq. d'odeur faible: $d_4^{16,5} = 1,0215$; $n_D^{16,5} = 1,47446$, d'où $\text{MR} = 53,429$, au lieu de la valeur théor. 52,90 (en admettant une double liaison).

La sol. étherée du chlorure $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{OCl}$ saturée par NH_3 sec. fournit l'amide $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{ONH}_2$, qui crist. dans l'alcool aq. en longs prismes minces, F. 114°5-115°5, facilement sol. dans l'alcool et le benzène, moins sol. dans l'éther, difficilement sol. dans l'eau froide.

A. CORVISY.

Rectification, au sujet de la note de F. FEIST, sur les perbromures de pyrones; A. HANTZSCH et O. DENSTORFF (D. ch. G., t. 40, p. 241-243; 2.1.1907). — 1° Les auteurs n'ont pas cherché à étudier spécialement les dérivés perhalogénés étudiés par Feist, mais ils ont poursuivi un but plus général, celui de constater la formation de perhaloïdes et d'hydroperhaloïdes de produits oxygénés. 2° Ils constatent que la formation de dérivés substitués dans le noyau était déjà connue généralement avant les travaux de Feist. 3° L'affirmation de Feist, que « plus la nature positive du groupe oxygéné est affaiblie et plus la stabilité des hydroperhaloïdes diminue » est fausse, car les hydro-tribromures de la diméthylpyrone et de ses dérivés bromés, sont d'autant plus facilement décomposés qu'ils contiennent plus de brome substitué dans le noyau.

V. AUGER.

Lactone de l'acide m-oxytritanique; H. von LIEBIG et P. KEIM (Journ. f. prakt. Ch., t. 76, p. 275-277; 12.9.1907); communic. prélim. — Dans la combin. du benzile avec le phénol en présence de ZnCl_2 , on obtient en particulier deux comp. crist.: l'un en aig. f. à 239° dont la constitution n'est pas encore établie, et l'autre, la lactone de l'ac. m-oxytritanique (voir pour la nomenclature Bull. Soc. chim., (3), t. 34, p. 835; 1906) $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{O}^3$, f. à 120°. Elle donne un sel monosodique et un sel monopotassique en aig., un sel disodique crist. en lamelles avec $6\text{H}_2\text{O}$, un sel dipotassique crist. avec un $4\text{H}_2\text{O}$; chauffés, ces sels fournissent du diphénylméthane. La lactone même est volatile sans décomp.; son dér. monobromé f. à 129°. L'ac. m-méthoxytritanique $\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{O}^3$, f. à 235° et perd CO_2 à 280°; le sel de K crist. en aig. avec $2\text{H}_2\text{O}$; l'éther méthylique f.

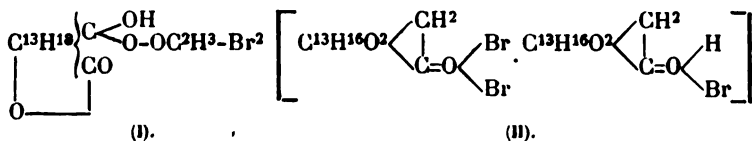
à 134°. L'ac. *m*-éthoxytritanique f. à 264°; le sel de K est en aig.; l'éther éthylique f. à 84°. Le *m*-méthoxytritanol, $C^{30}H^{18}O^3$, obtenu par l'action de SO^4H^2 conc. sur l'ac. *m*-méthoxytritanique, ou mieux par ébull. de cet ac. avec de l'ac. acétique et du peroxyde de Pb, est stable à 360°; le *m*-méthoxytritane $C^{30}H^{18}O$, formé par l'action de la chaleur sur l'ac. *m*-méthoxytritanique, f. à 116°; le *m*-éthoxytritane f. à 68°; le *m*-oxytritane, $C^{19}H^{16}O$ obtenu par l'action de HI et de l'ac. acétique sur les dér. précédents, f. à 124°. La lactone *m*-oxytritanique ne se colore pas en présence de SO^4H^2 concentré.

F. MARCH.

Lactones de l'acide dioxy-2.4(3.5)-tritanique et de l'acide *m*-oxytritanique; H. von LIEBIG (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 367-368; 12.10.1907). — A. Baeyer et Diehl (*Ann. Chem.*, t. 354, p. 167) ayant obtenu par cond. de l'ac. méthoxysalicylique et du bromobenzène un comp. identique au *m*-oxytritane décrit dans le mémoire précédent, l'auteur reconnaît que ce dér. doit être considéré comme l'o-oxytritane. De plus, la lactone f. à 168° qu'il a décrite (*Bull. Soc. chim.*, (3) t. 34, p. 835; 1906) comme dioxy-3.5-tritanique possède en réalité ses hydroxyles en position 2.4 et celle à laquelle il a donné cette constitution n'est autre que la lactone dioxy-2.6-tritanique.

F. MARCH.

Sur la bromuration de la santonine; E. WEDEKIND (*D. ch. G.*, t. 41, p. 359; 8.2.1908). — Le mémoire de Klein [*Bull. Soc.* (4), t. 4, p. 520] a engagé l'auteur à reprendre l'étude de la bromuration de la santonine pour éclaircir les contradictions qui existent. Le dibromure d'acétate de santonine de Klein, auquel cet auteur donne la formule I est en réalité un *dibromure de santonine*. Ce corps, très instable, ne se forme que quand on emploie, comme l'a fait Klein, un acide acétique renfermant 5 à 10 0/0 d'eau. En effectuant au contraire la bromuration dans l'acide acétique sec c'est l'hydroperbromure de Wedekind et Koch qui prend naissance. Le dibromure est un sel oxonium, car les alcalis le transforment en santonine. Mélangé avec de quantités équimoléculaires de santonine et d'acide bromhydrique, en solution acétique ou chloroformique, il donne l'*hydroperbromure rouge*. Ce dernier est donc un sel double de formule II.



L'action de l'aniline sur le dibromure donne bien une *monobromosantonine* mais le point de fusion de Klein est beaucoup trop bas. Ce corps est notablement plus lévogyre que la chlorosantonine de chloruration directe. Ce fait indique la formation d'une double liaison mise en évidence d'autre part par l'action réductrice de la monobromosantonine sur le permanganate, action qui est beaucoup plus marquée que pour le dérivé chloré. Avant l'élimination d'acide bromhydrique, il y aurait donc passage des deux bromes de l'atome d'oxygène sur un atome de carbone, hypothèse s'accordant avec les faits qui ont été observés dans le cas du dichlorure de santonine. La monochlorosantonine qui prend naissance par élimination d'acide chlorhydrique aux dépens de ce dichlorure est différente de celle qu'on peut préparer par chloruration directe et possède un pouvoir rotatoire relativement élevé. Dans la bromosantonine, l'atome de brome est beaucoup plus stable que l'atome d'halogène du dérivé chloré.

Le dibromure de santonine fond vers 103°. A l'état sec, il perd facilement du brome, mais en solution alc., il est relativement stable. La monobromosantonine cristallise en feuillets incolores et fond vers 212-215° en se décomposant; $[\alpha]_D = -136,96$ (sol. alc. à 96°).

E. E. BLAISE.

Contribution à l'étude des acides de résines de conifères (VI); A. VESTERBERG (*D. ch. G.*, t. 40, p. 120-123; 1907). — *Formule empirique de l'acide abiétique*. Mach a cru, d'après 2 dosages de C et H que la formule était $C^{17}H^{28}O^3$, au lieu de $C^{20}H^{30}O^3$ communément admise. Le titrage alcalimétrique à la phtaléine conduit l'auteur à l'ancienne formule en C^{20} . — *Oxydation de l'acide abiétique par NaOBr*. On a obtenu un acide f. à 199°, actuellement à l'étude. — *Acide dextropimarique*. Son point d'Éb. est 282° sous 15 à 20 mm. Après distillation le produit montre la même rotation qu'avant; il n'est donc aucunement altéré dans ces conditions.

V. AUGER.

Contribution à la connaissance des lichens et de leurs constituants caractéristiques; O. HESSE (XI) (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 1-57; 28.6.1907). — L'extraction des lichens par l'éther ne donnant pas toujours des résultats satisfaisants, l'auteur a employé avec avantage l'acétone bouill. et dans quelques cas $CHCl^3$.

L'Usnea articulata var. *intestiniiformis* (Nyl.) renferme de l'ac. d-usninique, de l'ac. barbatinique et un nouvel ac., l'ac. *articulatique*, masse crist. possédant vraisemblablement la form. $C^{18}H^{16}O^{10} + H^2O$, se color. vers 240°, suintant vers 260°, de saveur

amère, sol. dans l'acétone et l'alc. bouill. La *Ramalina armorica* (Nyl.) contient de l'atranorine, 0.9 0/0 d'*ac. armoricique*, peu sol. dans l'acétone ou l'alc. bouill., aig. brunissant à 240° et 1.4 0/0 d'*ac. armorique*, lamelles sol. dans l'alc., de form. $C^{18}H^{18}O^7 + H^2O$, f. à 226-228° avec décomp. et déc. par $Ba(OH)^2$ probablement en ac. éverninique $C^{20}H^{10}O^4$, β -orcine et CO^2 . De l'*Evernia furfuracea* (L.), var. *ceratea* (Ach.), provenant de Görz (1000 m.), l'auteur a isolé de l'atranorine et un mél. d'ac évernurique et d'*ac. physodylique* $C^{23}H^{26}O^8$, aig. blanches, f. à 192° (sels de Ba, Ca, Pb pptés floconneux). Cet ac. traité par $Ba(OH)^2$ se transforme en un comp. amorphe, neutre, le *physodol* $C^{29}H^{26}O^6$, f. au-dessus de 120°, sol. dans NaOH et NH^3 ; par acétylation, il fournit l'*ac. diacétylphysodique*, aig. f. à 158°, $C^{23}H^{22}(C^2H^3O)^2O^7$, au lieu de $C^{20}H^{22}(C^2H^3O)^2O^6$ et l'*ac. triacétylphysodique* $C^{23}H^{21}(C^2H^3O)^3O^7$, f. à 74°. L'ac. physodique est l'anhydride de l'ac. physodylique et doit être formulé $C^{23}H^{24}O^7$, au lieu de $C^{20}H^{22}O^6$. Neutralisé par KOH, l'ac. physodylique est transformé en une modif. amorphe sol. dans l'ac. acétique ét., tandis que l'ac. crist. ne l'est pas. L'*ac. évernurique* est très peu sol. dans C^6H^6 bouill. et f. à 200° contrairement aux premières indications (*Bull. Soc. chim.*, (3) t. 32, p. 538; 1904); son dér. triacétylé, f. à 66-68°, poudre blanche. Dans un échantillon de ces lichens on a rencontré un ac. qui présentait la forme et la couleur rouge de l'ac. furfuracinique de Zopf; ce produit se décolore par le noir animal et fournit des crist. f. à 118° que l'auteur appelle *ac. furéverninique*. — Dans un échantillon de *Parmelia physodes* (L.) (Ach.). var. *vulgaris* (Kbr.), l'auteur a également rencontré de l'ac. évernurique et de l'ac. physodylique. Contrairement aux indications de Zopf, la *Menegazzia pertusana* (Mass.) = *Parmelia pertusa* (Schrank.), provenant de Wildbad, ne renferme pas d'ac. caprarique ni d'ac. physodique, mais un produit f. à 198°, donnant avec $FeCl^3$ en sol. alc. une color. violette, composé vraisemblablement d'*ac. farinacinique amorphe*.

L'ac. destrictinique que Zopf croit avoir séparé de la *Cladina destricta* (Nyl.), n'est pas un ac. mais n'est autre que le pigment que l'auteur a isolé et qui fournit un dér. alcalin bleu indigo précédemment décrit (*Bull. Soc. Chim.* (3), t. 34, p. 1430; 1905). — D'une *Cladonia rangiferina* var. *silvatica* (L.) (Hoffm.) = *Cladina A. silvatica* (Nyl.), recueillie au Cavalljoch (Vorarlberg) à 2.400 mètres, l'auteur a isolé un comp. blanc, probablement un nouvel ac. mais en très faible quantité, de l'ac. d-usninique, f. à 196° et un nouvel ac., l'*ac. silvatique*, f. à 100°, $C^{18}H^{34}O^3(CO^2H)(CO^2CH^3)$, insol. dans l'eau; sa sol. alcool. ne donne pas de color. avec $FeCl^3$;

le sel de K est très sol. dans l'eau et l'alco., il ppté par CaCl_2 ou BaCl_2 . Traité par HI ($d=1.7$) il se transforme en *ac. norsilvatique*, $\text{C}^{30}\text{H}^{36}\text{O}^7$, poudre crist. blanche, f. à 109° , sol. dans l'éther; la sol. aq. de son sel de K donne des pptés floconneux avec BaCl_2 , CaCl_2 , l'acétate de Pb, un ppté bleu vert insol. dans l'eau, avec SO^4Cu . Chauffé pendant 6-8 heures à $60-80^\circ$, l'*ac. norsilvatique* est partiellement transformé en un ac. très peu sol. dans l'éther, aig. f. à 128° . Ces lichens ne renfermaient pas d'*ac. protocétrarique* ou fumaroprotocétrarique. — Une nouvelle étude de la *Cetraria islandica* (L.) provenant de la vallée du Stubai (Tyrol) (voir *Bull. Soc. Chim.*, (4) t. 2, p. 171; 1907), confirme la présence dans ce lichen de l'*ac. proto- α -lichestérinique*, de l'*ac. protolichestérinique*, f. à 108° ($[\alpha]_D^{20} = +22^\circ, 7$) et probablement d'un autre ac. La sol. chloroformique de l'*ac. protolichestérinique* fournit par évaporation un résidu crist., f. à 140° , qui, traité par la baryte, se transforme sans dégagement de CO_2 en un comp. f. à $280-285^\circ$ avec décomp.; la sol. acétique bouill. de ce dernier, additionnée d'eau bouill., donne des aig. f. à $100-101^\circ$ sol. dans les alcalis, à caractère ac. L'*ac. proto- α -lichestérinique* fournit dans les mêmes conditions de la lichestrone ou *ac. lichestronique* et CO_2 . D'un échantillon des mêmes lichens provenant de Oesterdale (Norvège), on a pu séparer de l'*ac. proto- α -lichestérinique*, mais pas d'*ac. proto-lichestérinique*.

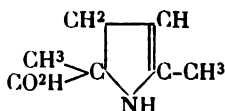
La *Tornabenia chrysophthalma* (L.) (Mass.), recueillie à Heidelberg et la *Tornabenia flavicans* var. *crocea* (Ach.), provenant de Lindi, ne renferment que de la physcione. De la *Tornabenia flavicans* var. *acromela* (Pers.), *Physica acromela* (Nyl.), recueillie à Amani, on a isolé, en plus de la physcione, une nouvelle substance neutre, l'*acroméline* $\text{C}^{17}\text{H}^{16}\text{O}^9$, aig. f. à 242° sol. dans l'éther, peu sol. dans C^6H^6 , ins. dans l'eau, sol. dans les alcalis à chaud, ayant les caractères d'une lactone. L'anhydride acétique la transforme à $80-90^\circ$ pendant 2 heures, sans l'acétyler, en *isoacroméline*, f. à 188° ; celle-ci, traitée par la baryte, perd CO_2 en donnant l'*acromélol* $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}^8$, prismes incol., f. à 134° , sol. dans les solvants ord. et les alcalis, à réaction neutre. À côté de l'*acroméline* on trouve encore un nouveau comp. l'*acromélidine*, crist. jaunâtres, f. à 162° $\text{C}^{19}\text{H}^{20}\text{O}^9$. La *Tornabenia flavicans* var. *cinerascens* (Ach.), (Pers.) ne renferme pas de physcione, mais de l'*acroméline* et peut-être de l'*acromélidine*. La *Tornabenia flavicans* (Ach., Mass.) = *Teloschistes flavicans* (Sw.), de l'Usambara, contient de la physcione et de l'*acroméline*. La *Physcia leucomelas* (L. Schaerer), d'Amani, renferme de l'atranorine et un acide en très petite quantité, lamelles f. vers 175° , donnant en sol. alcool. avec FeCl_3 une color.

rouge brun foncé. Contrairement aux indications précédemment données, l'*Urcéolaria siruposa* var. *vulgaris* (L., Körber), renferme de l'ac. lécanorique; quant aux ac. diploschistessique de Zopf, sordidique de Hesse et patellarique de Weigelt, ce sont des mélanges de cet ac. avec des impuretés et en particulier avec un ac. bleuisant sous l'action des hydrates alcalino-terreux. L'*Haematomma coccineum* var. *abortivum* (Hepp) a été déjà étudiée (*Bull. Soc. Chim.*, (3) t. 30, p. 269; 1903). L'haematommidine, f. à 193-194° n'est pas identique à la leiphaemine de Zopf, contrairement à l'opinion de ce dernier; celle-ci fond à 165-166°. Dans un échantillon d'*Haematomma coccineum* (var?) recueilli à Wildbad, on a rencontré de l'ac. coccinique, de l'atranorine, de la zéorine, de l'hydrohaematommine et de l'ac. lécanorique. La *Biatora lucida* (Ach.), provenant de Wildbad renferme de l'ac. rhizocarpique comme l'a montré Zopf, mais le lichen recueilli à Baden-Baden contient en outre de l'atranorine. Le *Rhizocarpon geographicum* (L., DC.) f. *geronticum* (Ach.), du Luisenberg, contient de l'ac. parellique, de l'ac. rhizocarpique et des traces d'ac. rhizocarpinique; ces mêmes lichens provenant du Roseggthal (Engadine) ne renferment que les deux premiers ac. L'ac. rhizocarpique, f. à 179°, se transforme par CO^3Na^3 en sol. aq. à 50-60° en ac. norrhizocarpique qui fournit un éther diéthylique, f. à 171°, identique à l'éther que donne l'ac. rhizocarpique lui-même; mais cet ac. norrhizocarpique diffère de l'ac. rhizocarpinique par sa solubilité, sa forme crist. et son pt de f. Quant à la *Lepraria candelaris* (Schaerer), l'auteur a reconnu qu'elle consiste en majeure partie dans la forme stérile d'une nouvelle espèce de calycium qu'il a désigné sous le nom de *Calycium flavum* et précédemment décrit (*Bull. Soc. Chim.*, (3) t. 26, p. 647; 1901).

F. MARCH.

Synthèse d'un acide pyrroline-carbonique; N. ZELINSKY et N. SCHLESINGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2886; 22.6.1907). — On sait que, dans certaines conditions, les amino-acides peuvent être obtenus en faisant réagir le cyanure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque sur les aldéhydes et les cétones. Les auteurs ont appliqué cette réaction à l'acétonylacétone. On chauffe cette dicétone en tube scellé, à 60°, avec du cyanure de potassium et du chlorhydrate d'ammoniaque en sol. aqueuse. On sature ensuite d'acide chlorhydrique, porte à l'ébullition après addition d'eau, évapore et épuise le résidu par l'alcool. La sol. alcoolique étant évaporée, on reprend par l'eau, traite par l'oxyde d'argent, filtre, précipite l'argent en solution par l'hydrogène sulfuré, filtre à nou-

veau et transforme l'acide en sel de cuivre par action de l'oxyde de cuivre hydraté. Le sel de cuivre cristallise bien dans l'alcool; il est extrêmement sol. dans l'eau, facilement sol. dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Distillé avec de la chaux sodée, il donne un liquide brun qui présente la réaction du pyrrol. L'acide correspondant doit donc être l'acide α,α' -diméthylpyrrolidine- α -carbonique :



En faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans la solution chlorhydrique du sel de cuivre, on obtient le chlorhydrate de l'acide, qui cristallise en aiguilles. — Si, dans une solution aqueuse de NH_4Cl et d'acétonylacétone, on laisse tomber goutte à goutte une solution refroidie de CNK, on obtient, par épuisement à l'éther et distillation du résidu dans le vide, un mélange du nitrile $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CN})(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ et de l'anhydride correspondant à la forme énolique de ce dernier. Le nitrile donne une semicarbazone cristallisée, très peu sol. dans l'alcool et l'eau.

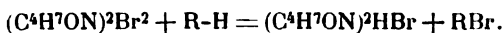
E.-E. BLAISE.

Sur la pyrrolidone ; J. TAFEL et O. WASSMUTH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2831 ; 22.6.1907). — La détermination du poids moléculaire de la pyrrolidone, à l'état de vapeur, à 230° , et sous une pression de 70 à 80 mm., conduit à la formule monomoléculaire. La méthode cryoscopique, en solution benzénique, et la méthode ébullioscopique donnent au contraire des valeurs beaucoup plus élevées. D'autre part, la pyrrolidone présente des propriétés à la fois basiques et acides ; elle donne, en effet, des sels aussi bien avec les bases qu'avec les acides. Les acides chlorhydrique et bromhydrique donnent des sels qui renferment une et deux molécules de base et qui sont fortement hydrolysés en solution aqueuse. L'action de l'iodure de méthyle et du chloracétate d'éthyle sur le sel de sodium de la pyrrolidone fournissent respectivement la méthyl-1-pyrrolidone et l'éther pyrrolidone-acétique. Quant à l'action du brome sur la pyrrolidone, elle est très complexe, tandis que le sulfure de phosphore remplace simplement l'oxygène par du soufre et que le perchlorure de phosphore donne une chloropyrrolidine.

Pyrrolidone sodée. — Ce dérivé se forme par action de la pyrrolidone sur une solution aqueuse concentrée de soude, mais on

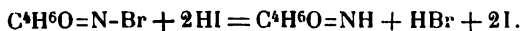
l'obtient dans de meilleures conditions en traitant la pyrrolidone en solution benzénique par la poudre de sodium. Ce composé cristallin fond vers 165° et se carbonise à température plus élevée; facilement sol. dans l'alcool et l'alc. méthylique, précipité de ces sol. par addition d'éther, insol. dans l'acétone, l'éther acétique, la ligroïne et le benzène. — Monochlorhydrate dipyrrolidonique, cristallise dans l'alc. additionné d'éther, fond à 86-88°, très sol. dans le chloroforme et l'acétone. — Monochlorhydrate monopyrrolidonique, s'obtient lorsqu'on emploie un excès d'acide chlorhydrique, se dépose de l'acétone bouillante en cristaux hexagonaux, fond à 128-131°, soluble dans le chloroforme. — Monobromhydrate dipyrrolidonique, cristaux fusibles à 135-137°, moins sol. dans le chlorof. et l'acétone que le chlorhydrate correspondant. — Monobromhydrate monopyrrolidonique, cristallise difficilement et fond mal entre 108° et 121°, perd facilement de l'acide bromhydrique. — Tous ces sels sont déliquescents et très sol. dans l'eau et l'alcool; les solutions aqueuses ont une réaction fortement acide.

Par action du brome sur la pyrrolidone, en sol. chloroformique ou benzénique, on obtient un mélange de bromo-1-pyrrolidone, de perbromure et de bromhydrate monopyrrolidonique. Ces deux derniers produits donnent un mélange cristallin fusible vers 88-89°; mais, par recristallisation, le perbromure se transforme en pyrrolidone bromée qui reste dans les eaux-mères chloroformiques. — Perbromure $(C^4H^7ON)^2Br^2$; possède une odeur de brome, précipite immédiatement l'iode des iodures, réagit sur l'acétone et sur les autres composés facilement substituables par le brome d'après l'équation :



La monobromopyrrolidone précipite l'iode des iodures en sol. neutre.

Avec l'acide iodhydrique, la réaction a lieu d'après l'équation suivante :



Cette réaction peut être utilisée pour le titrage de la bromopyrrolidone. L'acide bromhydrique donne des résultats analogues. La bromopyrrolidone se transforme, sous l'influence du temps, en une masse résineuse, constituée par un mélange de perbromure et de bromhydrate. La décomposition est beaucoup plus rapide en solution étherée, notamment en présence d'acide bromhydrique ou d'acétone.

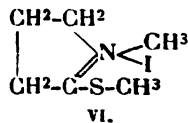
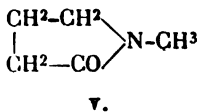
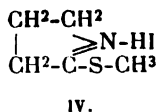
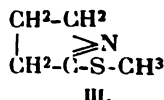
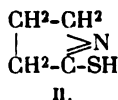
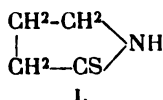
La *méthyl-1-pyrrolidone* s'obtient par action de l'iodure de mé-

thyle sur le dérivé sodé en milieu benzénique à 50-70°; liquide huileux, à odeur de base, bouillant à 197-202°, facilement sol. dans tous les dissolvants, difficilement entraînable par la vapeur d'eau. Le méthyle est fixé à l'azote, car la base ne réagit plus sur le sodium, et, d'autre part, par hydratation, elle donne l'acide γ -méthylaminobutyrique. Celui-ci fond à 143-145°; il est facilement sol. dans l'éther et déliquescent. — *Acide pyrrolidone-acétique*, cristallise dans l'alcool, par addition d'éther, en aig. microscopiques fondant à 143°, très sol. dans l'alcool, l'acétone, l'eau chaude et le benzène. Le sel de K fond à 209-213°; il est déliquescent et facilement sol. dans l'alcool. L'éther éthylique bout à 280-283°.

La *chloro-2-pyrroline* se forme par action du perchlorure de phosphore sur la pyrrolidone; elle cristallise dans un mélange d'acétone et d'eau ou dans la ligroïne en aig. ou feuillets fondant à 50-51°, très sol. dans tous les dissolvants, sauf l'eau, facilement sol. dans les acides étendus, peu stable et brunissant rapidement.

E.-E. BLAISE.

Sur la thiopyrrolidone ; J. TAFEL et P. LAWACZECK (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2842; 22.6.1907). — La transformation de la pyrrolidone en thiopyrrolidone s'effectue le mieux par action du sulfure de phosphore, en présence d'un dissolvant indifférent tel que le xylène. Les sels que la thiopyrrolidone donne avec les acides et les métaux alcalins sont très instables. La thiopyrrolidone étant difficilement soluble dans les alcalis et n'étant pas transformable en disulfure par oxydation, il semble très probable qu'elle doive répondre à la constitution I. Par contre, les sels alcalins dériveraient de la forme tautomère II.



En traitant le sel de potassium par l'iode de méthyle, on obtient l'éther méthylique de la pseudothiopyrrolidone (III), qui constitue une base forte. La constitution de ce composé est établie

par les faits suivants : par hydrogénation, on obtient de la pyrrolidine et du mercaptan méthylique, et, par oxydation, il se forme de l'acide méthane-sulfonique.

D'autre part, la thiopyrrolidone donne avec l'iodure de méthyle un produit d'addition qui, traité par la potasse, fournit l'iodhydrate de l'éther méthylique de la pseudothiopyrrolidone. Ce dernier corps prend également naissance par action de l'acide iodhydrique sur l'éther méthylique de la pseudothiopyrrolidone. Comme il possède une réaction nettement acide, il doit répondre à la constitution IV. Enfin, l'iodométhylate de l'éther méthylique de la pseudothiopyrrolidone, traité par les alcalis, donne une base très instable qui se dédouble spontanément en méthylmercaptan et méthyl-1-pyrrolidone (VI et V).

Thiopyrrolidone. — Cristallise dans le xylène en aig. fondant à 116°. Très sol. dans le chlorof., l'acétone et l'éther acétique, facilement sol. dans l'alcool, le benzène chaud, l'eau chaude et le xylène, peu sol. dans le sulfure de carbone, très peu sol. dans la ligroïne. Par ébullition prolongée de la sol. aqueuse, il se forme un précipité de soufre. — *Éther méthylique* de la pseudothiopyrrolidone, liquide fortement réfringent, à odeur désagréable de mercaptan et de pyrrolidine, Eb. 170°, facilement sol. dans le benzène, l'éther, le chlorof. et les acides étendus, peu sol. dans l'eau chaude, en donnant une solution fortement alcaline. — *Iodométhylate* de la thiopyrrolidone, aiguilles à odeur désagréable, f. à 139°, très sol. dans l'eau et l'alcool chaud. La sol. aqueuse possède une réaction légèrement acide, très hygroscopique et se colore à l'air en jaune.

L'éther méthylique de la pseudothiopyrrolidone a été réduit par le zinc et l'acide acétique, ou électrolytiquement, en milieu sulfurique. Dans les deux cas, les gaz ont été dirigés dans une sol. de cyanure de mercure et le mercaptide mercurique analysé.

Quant à la pyrrolidine qui reste dans le résidu, elle a été identifiée par son point d'ébullition et par l'analyse. — L'oxydation de l'éther méthylique de la pseudothiopyrrolidone a été effectuée, d'autre part, au moyen du permanganate à 3 0/0. On obtient, dans ces conditions, le sel de potassium de l'acide méthane-sulfonique, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles. — Enfin, l'iodométhylate de l'éther méthylique de la pseudothiopyrrolidone crist. en aiguilles à odeur désagréable, fondant à 122°, très sol. dans l'eau et l'alcool, insol. dans l'éther, le benzène et le chloroforme.

E.-E. BLAISE.

Contribution à la connaissance du carbazol; G. SCHULTZ et L. HAUENSTEIN (*Journ. f. prakt. Ch.*, (3), t. 76, p. 336-349; 12.10.1907). — Les auteurs ont repris la sulfonation du carbazol déjà étudiée par Bechhold (*Bull. Soc. chim.*, (3) t. 5, p. 506; 1891). Si l'on chauffe le carbazol pendant 6 à 7 heures à 70-75° avec la quantité d'ac. SO^4H^2 conc. suffisante pour la formation d'un ac. monosulfonique, une grande partie reste inaltérée et l'on obtient de l'ac. disulfonique accompagné d'ac. trisulfonique; on les purifie à l'état de sels de Ba, le dernier restant dans les eaux mères. Le *carbazol-disulfonate de Ba* $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{N}(\text{SO}^3)^2\text{Ba} + 3\text{H}^2\text{O}$, petites aig. peu sol. dans l'eau froide, très sol. dans l'eau bouill., insol. dans les solvants organiques, fournit l'ac. *carbazoldisulfonique*, masse compacte, bleuissant rapidement et facilement fusible (*sel de Na*, poudre blanche, *sel de K* ppté floconneux). Le *chlorure* $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{N}(\text{SO}^3\text{Cl})^2$ donne avec NH^3 conc. en tubes scellés à 120-140° la *disulfamide*, crist. f. à 220-225° avec décomp. L'ac. carbazol-disulfonique n'est transformé par KOH en grand excès qu'à 300-320° en un dér. phénolique non crist. Si l'on traite le sel de K par NO^3H conc., on obtient le *sel de K d'un ac. téranitrocarbazol-monosulfonique*, aig. jaune clair; mais si l'on opère avec NO^3H ét. on isole le *sel de K de l'ac. mononitrocarbazol-disulfonique*, aig. jaune clair renfermant $3\text{H}^2\text{O}$, insol. dans les solvants organiques. La sol. aq. de ce sel, additionnée de NH^3 et traitée par H^2S , fournit le *sel ac. de K de l'ac. mono-aminocarbazoldisulfonique* $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{N}.\text{NH}^2.\text{SO}^3\text{K}.\text{SO}^3\text{H} + 3\text{H}^2\text{O}$, aig. grises ou jaunâtres sol. dans l'eau bouill.; ce comp. diazoté donne avec le β -naphthol une mat. col. rouge.

Le *carbazoltrisulfonate de K* s'obtient en traitant les eaux-mères des sels de Ba par SO^4K^2 , évaporant la sol. et l'additionnant d'alc. jusqu'à pptn. Poudre blanche très sol. dans l'eau, crist. dans un mélange d'alc. et d'eau, avec $3\text{H}^2\text{O}$. On peut sulfoner complètement le carbazol par l'ac. sulfurique conc. au B-M. bouill., puis le transformer directement par l'act. d'un mélange de NO^3H et SO^4H^2 en ac. mononitrodisulfonique. F. MARCH.

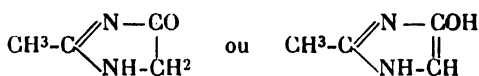
Sur les chaînes à sept membres formées par les β -dicétones et les o-diamines; J. THIELE et G. STEIMMIG (*D. ch. G.*, t. 40, p. 955-957; 27.2.1907). — Les essais ont été effectués sur l'o-phénylène-diamine et l'acétylacétone, la benzoyl acétone et le dibenzoylméthane. La réaction a lieu à froid, en sol. acide et l'on précipite le chlorh. de la base par HCl conc.

Acétylacétone et o-phénylène-diamine. Base $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{N}^2$. On opère

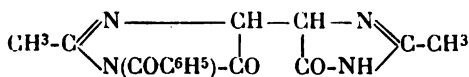
avec une sol. alcoolique de l'acétate de la phénylène-diamine. Le chlorhydrate précipite par add. de HCl conc. en aig. violettes, sol. en violet dans l'eau. Chauffé dans ce solvant, il se scinde en méthylbenzimidazol et acétone. La chaîne à 7 membres est donc extrêmement instable. La base libre crist. en lamelles f. à 131°. — Avec la benzoylactone, on a obtenu de même un chlorhydrate de base $C^{16}H^{14}N^2, HCl + 3H^2O$ violet; sa base libre crist. en lamelles f. à 88°.

V. AUGER.

Action des imino-éthers sur les amino-éthers; H. FINGER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 93-97; 20.7.1907). — L'acéto-éthylamine se condense très facilement avec le benzimino-éther en donnant la phénylglyoxalidone, qui fera l'objet d'un autre mémoire, et avec l'acéto-éthylamine en donnant la méthylglyoxalidone :



Ce comp. f. à 140-141°, est sol. dans l'eau, ins. dans l'éther; il crist. bien dans la pyridine; (chlorhydrate très sol. dans l'eau). Il est décomp. par ébull. avec les sol. alcalines et réagit avec les comp. diazoïques en donnant des mat. color. Avec C^6H^5COCl on obtient, par le procédé Schotten-Baumann, un comp. en lamelles f. à 216-218° :



et en présence de pyridine, un dér. *dibenzoylé*, aig. f. à 128°. Le dér. *dibenzylidénique* de la méthylglyoxalidone f. à 218°. Dans la préparation des imino-éthers, l'auteur a observé que dans le traitement par l'alc. et l'ac. HCl, le trichloracétonitrile fournit de la trichloracétamide; le monochloracéto-éthylamine, est un liq. à odeur de pyridine, distillant avec décomp. à la pression ordinaire et irritant les muqueuses.

F. MARCH.

Sur les bases tétrahydropyridiques; W. KOENIGS (en collab. avec C. BERNHART et J. IBELE) (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3199; 20.7.1907). — Les auteurs ont soumis la β -éthylpyridine et la s.-triméthylpyridine à la réduction par le sodium et l'alcool absolu. La première de ces bases donne surtout le dérivé hexahydrogéné, à côté d'une petite quantité de dérivé tétrahydrogéné, et la seconde,

presque exclusivement la base hexahydrogénée correspondante. Les tétrahydrodérivés semblent être des bases secondaires et leur résistance à l'action réductrice du sodium et de l'alcool est remarquable. La tétrahydro-aldéhydocollidine, par exemple, ne subit aucune hydrogénation et ne peut être hydrogénée que par action de l'acide iodhydrique à 200°. Son bromure n'a pu être transformé en dihydrobase par élimination de deux mol. d'acide bromhydrique; il y a seulement remplacement des deux atomes de brome par deux oxhydriles. Enfin, l'ouverture de la chaîne pyridique par benzoylation n'a pu être réalisée.

Quant au rendement en tétrahydrobase, il n'est pas amélioré par le remplacement de l'alcool éthylique par l'alcool méthylique, ni par réduction au moyen de l'amalgame de sodium en milieu aqueux.

Dibromure de la tétrahydro-β-éthylpyridine. — Obtenu par action du brome sur le bromhydrate du produit de réduction de l'éthylpyridine au moyen du sodium et de l'alcool. Le bromhydrate du bromure qui prend ainsi naissance, cristallise dans l'alc. chaud en aig. et fond à 173° en se décomposant brusquement; peu sol. dans le chlorof. et presque insol. dans l'éther acétique. — Par action de l'azotite de sodium sur la sol. sulfurique, on obtient le bromure de la nitroso-4-tétrahydro-β-éthylpyridine. Celui-ci cristallise dans l'éther en prismes fondant à 90-91°. Les eaux-mères du bromhydrate de dibromure, traitées de même, donnent, à côté du dérivé nitrosé, un produit résineux. Celui-ci, évaporé avec de l'acide bromhydrique, fournit un résidu qui, repris par l'alcool méthylique, donne, par addition d'éther, le bromhydrate du composé $C_7H_{13}NBr^2$. Ce sel cristallise en aiguilles et fond à 195° en se décomposant; assez sol. dans l'alc. méthylique et l'eau, peu sol. dans l'alcool, très peu sol. dans le chloroforme.

Hexahydro-β-éthylpyridine. — Eb. 148-150° (720 mm.). Chlorhydrate fondant à 145-146°, bromhydrate f. à 130-131°.

Tétrahydro-β-éthylpyridine. — S'obtient par réduction du dibromure au moyen du zinc et de l'ac. sulfurique étendu; liquide à odeur de pipéridine, Eb. 157-159°, assez sol. dans l'eau. Chlorhydrate cristallisé, très sol. et hygroscopique. Bromhydrate résineux. Chloroplatinate cristallisant dans l'acide chlorhydrique étendu et fondant à 164-165° avec décomposition, très peu sol. dans l'alcool. Le chloraurate cristallise en prismes; il est très peu stable et fond à 89°, mais se ramollit avant ce point. Le picrate forme des aig. fondant à 123-125°, facilement sol. dans l'alc. Tartrate acide cristallisant dans l'alo. en tables, f. à 134°.

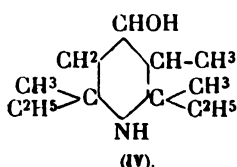
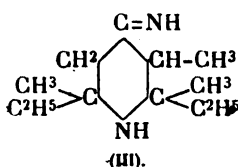
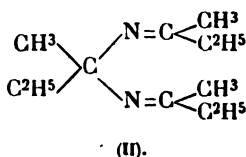
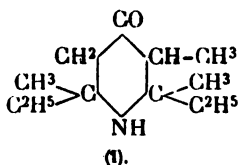
Réduction de la s-triméthylpyridine. — Le produit de la réduction a été transformé en bromhydrate, mais le sel brut n'a pu être purifié par cristallisation; il a alors été traité par le brome en sol. chloroformique et le résidu a été épuisé par l'éther acétique froid. On obtient ainsi un sel insoluble qu'on purifie par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'éther acétique. Ce sel n'est autre que le bromhydrate de l'hexahydrobase; il ne fond pas encore à 270°. Le bromhydrate du bromure de la base tétrahydrogénée n'a pu être obtenu solide, mais il a donné une nitrosamine cristallisée, fondant à 146° avec décomposition. Des eaux-mères de la nitrosation, on peut isoler une base donnant par transformation en bromhydrate deux sels isomères: l'un est identique au sel déjà décrit de la base tétrahydrogénée, et l'autre, plus soluble, fond à 204-209°.

En chauffant la tétrahydro-aldéhydocollidine avec de l'acide iodhydrique et du phosphore à 220° pendant 15 heures, on obtient la copellidine. Le bromhydrate cristallise dans le benzène en aig. f. à 174-175°. Le chlorhydrate cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther acétique en aig. qui fondent à 173-174°. — Bromure de la tétrahydro-aldéhydocollidine, f. à 107-108°. En chauffant le bromhydrate correspondant avec de l'acide acétique à 50 0/0 et de l'acétate d'Ag, ou en le chauffant seul au-dessus de son point de fusion, ou encore en le faisant bouillir avec de l'acide acétique, on obtient de l'aldéhydocollidine. Chloroplatinate fondant à 180-181°, chloraurate en aiguilles f. à 193°. Picrate fusible à 164-165°. — *Hexahydrodioxy-aldéhydocollidine*, se forme par ébullition du dibromure correspondant avec de l'eau pendant 12 heures et traitement consécutif à la soude; cristallise dans l'éther en aig. fondant à 155°, se sublime sans décomposition, très sol. dans l'eau et l'alc., sol. dans le chlorof., peu sol. dans le benzène. Bromhydrate f. à 180-181°. Chlorhydrate f. à 200-201°, facilement sol. dans l'eau et l'alc., presque insol. dans le chloroforme. Le picrate, le chloraurate et le chloroplatinate sont très sol. dans l'eau. — En agitant la tétrahydro-aldéhydocollidine avec de la soude et du chlorure β -naphtalène-sulfonique, on obtient l'amide correspondante qui cristallise en feuillets fusibles à 71-72°, facilement sol. dans l'alc. et l'acétone.

E.-E. BLAISE.

Action de l'ammoniaque sur la méthyléthylcétone; W. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. 41, p. 777; 21.3.1908). — L'ammoniaque étant trop peu sol. dans les cétones homologues de l'acétone ordinaire, il est nécessaire d'opérer en présence d'un vol. d'alc. égal à celui

de la cétone. La méthyléthylcétone a été traitée dans ces conditions et la sol. abandonnée à elle-même pendant 2 à 3 semaines. On chasse alors l'excès d'ammoniaque en chauffant, puis on traite par une quantité d'acide oxalique, en suspension dans l'alcool, double de celle qui est nécessaire pour la neutralisation. Le précipité obtenu est repris par l'alc. absolu bouillant, ce qui laisse un résidu d'oxalate d'ammoniaque, tandis que l'oxalate acide d'une base $C^{12}H^{23}ON$ entre en dissolution. Cette base se forme avec un rendement de 25 0/0 et présente une grande analogie avec la triacétonamine; elle répond probablement à la formule de constitution I.



Liquide à odeur particulière, éb. 157-158° (30 mm.) et 247° (760 mm.). Peu sol. dans l'eau, miscible à l'alc., à l'éther et au benzène. *Nitrate* cristallisant dans l'eau en aig. et fondant à 169-172° avec déc. Le produit obtenu par Thomæ et désigné par lui sous le nom de méthyléthylcétone-ammoniaque (II) ne serait que l'imide (III) de la triméthyl-diéthylcétopipéridine I. En effet, par action de l'acide oxalique sur ce corps, on obtient la pipéridone, tandis que, contrairement aux indications de Thomæ, il n'y a pas dédoublement en ammoniaque et méthyléthylcétone. — La réduction au moyen de l'amalgame de sodium de la triméthyl-diéthylcétopipéridine, donne un mélange de deux $\alpha\alpha\beta$ -triméthyl- $\alpha\alpha'$ -diéthyl- γ -oxypipéridines stéréoisomères (IV). Ces deux bases peuvent être séparées, au moins partiellement, grâce à la différence de solubilité de leurs oxalates acides. Le mélange brut constitue un liquide très visqueux, à odeur désagréable, bouillant à 140° sous 20 mm., peu sol. dans l'eau, miscible à l'alc. et à l'éther. L'oxalate acide le moins sol. dans l'alc. fond à 208° avec déc. La base correspondante, chauffée à 160°, pendant qq. h. avec du chlorure de benzoyle, donne le *chlorhydrate* d'un *dérivé ben-*

zoylé. Ce sel est vitreux et le dérivé benzoylé libre est liquide et indistillable.

En traitant le dérivé benzoylé (éther benzoïque de la fonction alcoolique) par HCl à 75 0/0, on obtient un chlorhydrate fondant à 330°, tandis qu'il reste dans les eaux-mères un chlorhydrate différent très sol. dans l'eau. Ces sels sont des anesthésiques locaux.

E. E. BLAISE.

Sur les propriétés acides des aminocétones; P. RABE et W. SCHNEIDER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 872; 21.3.1908). — Les auteurs ont montré que les aminocétones donnent avec les métaux alcalins des sels qui existent même en sol. aqueuse. Les propriétés acides sont encore plus marquées dans les iodalcorylates qui sont plus solubles dans les alcalis et qui peuvent être benzoylés par la méthode Schotten-Baumann. Le caractère acide doit être rapporté à la tautomérie céto-énolique. Les α , β et ϵ -aminocétones se comportent sensiblement de la même manière vis-à-vis des alcalis.

Cinchoninone. Soluble à la température ord. dans 5200 p. d'eau et dans 1000 p. de soude normale. Le sel de sodium s'obtient en ajoutant de l'éther à une sol. de cinchoninone dans l'éthylate de sodium. Cristaux jaune-rouge, très hygroscopiques. *Iodométhylate de cinchoninone*. Sol. dans 300 p. d'eau à la temp. ord. et dans 6 cc. d'eau additionnée de 4^{cc},8 de soude normale. L'iodométhylate est reprecipité par addition de soude plus concentrée. Le sel de sodium, obtenu comme dans le cas précédent est jaune foncé et très hygroscopique. — *Pipérido-acétophénone*. Les auteurs ont amélioré la méthode de préparation de cette base, qui bout à 180-181° sous 26 mm. (corr.). Se colore peu à peu en se décomposant, faible odeur basique, peu sol. dans l'eau, facilement entraînable par la vapeur d'eau, sol. aqueuse basique au tournesol. *Chlorhydrate* fusible à 323°, très sol. dans l'eau. Par addition de soude dans une sol. aq. de la base, il se produit une coloration jaune; les sol. dans l'éthylate de sodium sont encore plus colorées. La benzoylation de la pipérido-acétophénone au moyen du chlorure de benzoyle, en solution benzénique, donne le dérivé *O-benzoylé*, dédoublé par HCl en acide benzoïque et produits de décomposition de la base. L'iodométhylate de la pipérido-acétophénone donne des sol. alcalines incolores d'où le produit primitif est reprecipité par action de l'anhydride carbonique. Cet iodométhylate donne un dérivé benzoylé fondant à 146° avec décomposition. — Le diméthylaminocamphre donne un iodométhylate qui peut être benzoylé par la méthode de Schotten-Baumann. — L'iodométhylate de tro-

pinone (f. à 273-275°) est beaucoup plus sol. dans les alcalis étendus que dans l'eau, son *dérivé benzoylé* cristallise en feuillets qui fondent à 263-265°. — La *méthylcinchotoxine*, est environ dix fois plus sol. dans l'eau que dans la soude normale et son *iodométhylate* n'est guère plus sol. dans les alcalis que dans l'eau; toutefois, il se produit une coloration jaune qui disparaît par action de l'anhydride carbonique. Le *dérivé benzoylé de l'iodométhylate* de la méthylcinchotoxine peut être obtenu par action du chlorure, en milieu alcalin; d'abord liquide, il se solidifie par agitation avec de l'éther.

E. E. BLAISE.

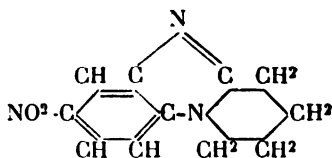
Action de l'hydrate d'hydrazine sur la dinitrophénylpipéridine; L. SPIEGEL (*D. ch. G.*, t. 41, p. 886; 21.3.1908). — L'auteur a cherché à transformer la dinitrophénylpipéridine en nitro-4-amino-2-phénylpipéridine par action de l'hydrate d'hydrazine. Si on chauffe les deux corps en sol. dans l'alc. absolu, il se forme un précipité rouge qui est constitué par un sel de pipéridine. L'hydrate d'hydrazine détermine par conséquent un dédoublement. Le sel de pipéridine crist. dans le benzène en aig. rouges. L'acide corresp. crist. dans l'eau en prismes bruns fondant à 206° et se décomposant avec explosion. Cet acide est identique au *m*-nitro-

benzène-azimidol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N}(\text{OH}) \end{matrix}$. L'auteur donne en outre quel-

ques indications sur la dinitrophénylhydrazine qui a été décrite de diverses manières. Ce corps ne serait pas jaune, mais rouge pourpre, avec fluorescence violette.

E. BLAISE.

Réduction de la dinitrophénylpipéridine; L. SPIEGEL et H. KAUFMANN (*D. ch. G.*, t. 41, p. 679; 7.3.1908). — Les auteurs ont d'abord amélioré la préparation de la diamino- et de la nitraminophénylpipéridine, par réduction du dérivé dinitré. En outre, en effectuant la réduction au moyen du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique, ils ont obtenu un autre produit, répondant probablement à la constitution suivante.



Ce produit peut encore être obtenu par action du réactif de

Caro sur la nitro-amino-2-phénylpipéridine, mais il n'a pas été possible de l'obtenir en partant de la nitro- et de l'aminophénylpipéridine.

Des recherches effectuées sur l'action de la pipéridine sur des dérivés nitrosés simples ont montré que cette base agit comme agent de réduction. C'est ainsi qu'à 5°, le nitrosobenzène est transformé en azoxybenzène et au B.M ou à 100° en tube scellé, on obtient de l'azobenzène.

Dans la préparation de la dinitrophénylpipéridine par action du chlorodinitrobenzène sur la pipéridine, on peut remplacer avantageusement la seconde molécule de base par une mol. d'éthylate de sodium. En ce qui concerne l'amélioration de la méthode de réduction, il y a lieu d'en lire les détails dans le mémoire original. Nous nous bornerons à mentionner le produit spécial qui prend naissance et auquel les auteurs donnent le nom de *Bz-4-nitrobenzimidazopéridine* (formule ci-dessus). Ce corps s'isole en dissolvant le chlorostannate fourni par la réduction dans la soude et épuisant à l'éther; il reste alors insoluble dans la liqueur aqueuse et dans l'éther. Cristallise dans le benzène ou l'éther et fond à 219-220°; presque insol. dans l'éther, l'acétone, la ligroïne, peu sol. dans l'alc. et le benzène. *Chlorhydrate* cristallin. La même substance s'obtient en ajoutant une sol. sulfurique d'eau oxygénée à une sol. de nitro-4-amino-2-phénylpipéridine dans l'acide sulfurique concentré. Par benzylation en présence de potasse puis précipitation par CO₂, on obtient un corps qui est probablement la nitrobenzoylaminophénylpipéridone. Cristallise dans le benzène en aig. fondant à 196°. Soluble dans les alcalis et les acides minéraux concentrés, insol. dans les acides minéraux étendus et dans l'acide acétique, dédoublé partiellement par chauffage à 120-130° avec HCl, en tube scellé. La benzylation donne en outre un *dérivé dibenzoylé* fondant mal vers 188°. Celui-ci, traité par HCl concentré à 120-130° fournit le composé C¹⁸H¹⁵O³N³ qui cristallise dans le benzène en aig. fondant à 178° et dont l'oxime fond à 226°. Ce corps possède donc un caractère cétonique.

E. E. BLAISE,

Sur la N-p.-oxybenzylpipéridine; W. KOENIGS et K. BERNHART (*D. ch. G.*, t. 41, p. 499; 22.2.1908). — Le chlorure d'anisyle, obtenu par action du perchlorure de phosphore sur l'alc. anisique en présence d'éther, donne avec la pipéridine la *N-anisylpipéridine*. Liquide bouillant à 283° sous 712 mm. Le picrate correspondant fond à 163°. La base, traitée par l'acide

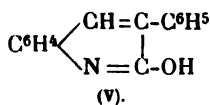
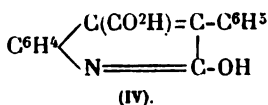
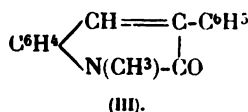
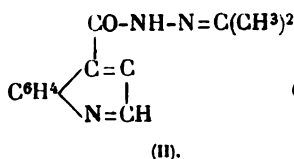
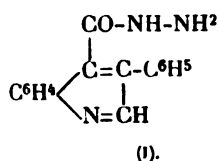
bromhydrique concentré, donne le *bromhydrate de la N-p-oxybenzylpipéridine*, f. à 216°. La base libre cristallise dans l'alc. ou l'éther acétique en prismes fondant à 140°. Si on ajoute de l'eau de brome en excès à la solution aqueuse du bromhydrate, on obtient du tribromophénol, de la pipéridine et de la formaldéhyde. Par action du brome sur le bromhydrate, il se forme le sel d'une *base halogénée*. Celle-ci répond à la composition $C^{12}H^{15}ONBr^2$ et cristallise dans l'alc. ou l'éther acétique en prismes jaunes, très peu sol. dans l'éther et fondant à 182° en se décomposant. Le *bromhydrate* fond à 223° avec décomposition. E. E. BLAISE.

Sur l'isoconiine. Azote asymétrique ; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3734 ; 28.9.1907). — La base obtenue par Loeffler en partant de la conhydrine, et considérée comme constituant l'allylpipéridine, se rapproche de la coniine par son point d'ébullition et par les propriétés de ses sels, mais s'en distingue par son oxydabilité et par son pouvoir rotatoire plus élevé. Pour vérifier si la coniine préparée par réduction de l'allylpyridine doit son pouvoir rotatoire plus élevé à ce qu'elle est mélangée d'allylpipéridine, l'auteur a préparé l'isoconiine par une méthode qui exclut la possibilité de la formation d'allylpipéridine. La méthylpicolylalkine a été chauffée à 125°, pendant 10 heures, avec de l'acide iodhydrique et du phosphore. Le produit de la réaction a été ensuite réduit à froid par la poudre de zinc, puis, après alcalinisation, soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau. On obtient ainsi la propylpyridine qui, réduite au moyen du sodium et de l'alcool, fournit la propylpipéridine. Le dédoublement a été effectué au moyen de l'acide tartrique et a donné de l'isoconiine pure, $[\alpha]_D = 17.85$, que l'auteur comme stéréoisomère avec la coniine naturelle.

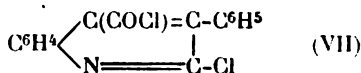
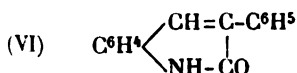
E.-E. BLAISE.

Dérivés 6-phénylés de la quinoléine ; H. HUBNER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 482 ; 22.2.1908). — En faisant bouillir pendant 3 h. l'hydrazide β -phénylcinchoninique avec de la benzaldéhyde, en sol. alc., on obtient le *dérivé benzylidénique* correspondant qui, après crist. dans l'alc., fond à 232°. L'hydrazide (I) donne de même avec l'acétone le *dérivé* (II), f. à 191°. — La β -phénylquinoléine décrite comme liquide a été obtenue à l'état solide en chauffant l'acide α -carboxylé 15 degrés au-dessus de son point de fusion. On purifie par transformation en chlorhydrate et cristallisation de la base dans l'éther. Tables fondant à 52° ; *picrate*, f. à 205°. *Iodométhylate* cristallisant dans l'alc. méthylique en aig. jaunes, f. à 224°. *Iodéthylate*, f. à 228°.

En oxydant le chlorométhylate correspondant au moyen du ferri-cyanure en milieu alcalin, on obtient, avec un faible rendement, la *N-méthyl-β-phényl-α-quinolone* (III), f. à 138°. — L'*acide-α-oxy-β-phénylcinchoninique* se prépare avec un rendement de 60 0/0 en chauffant pendant 3 heures l'anhydride phénylacétique avec de l'isatine à 180°. On élimine les résines en reprenant par le benzène chaud. L'acide (IV) cristallise dans un mél. de benzène et d'alc. et fond à 291°. Généralement peu sol., sauf dans l'alcool. Le sel d'Ag renferme une mol. d'eau. L'*éther méthylique*, obtenu par action de l'iodure de méthyle sur le sel d'Ag, ou du chlorure de l'acide sur l'alc. méthylique, cristallise dans l'alc. étendu et fond à 254-259°; assez sol. dans l'alc. et le benzène. Le *chlorure oxyphénylcinchoninique* se forme en chauffant l'acide pendant 3 heures avec du chlorure de thionyle, à 100°, en tube scellé. Cristallise dans un mélange d'éther de pétrole et de chloroforme et fond à 234°.



L'*amide*, obtenue par action du gaz ammoniac sur la solution chloroformique du chlorure, cristallise dans l'alc. et fond à 296-298°. L'*hydrazide* fond à 298° et l'anilide, à 313°. L'acide IV, chauffé 30 à 40 degrés au-dessus de son point de fusion, perd CO² et donne l'*oxyphénylquinoléine* (V) qui cristallise dans le benzène en aig., f. à 235°. Ce corps étant complètement insol. dans les alcalis, il convient de lui donner plutôt la forme carbostyryle (VI).



L'action du chlorure de thionyle sur l'acide oxyphénylcinchoninique à 180° donne le *chlorure α-chloro-β-phénylcinchoninique* (VII) qui cristallise dans la ligroïne et fond à 163°. L'*amide* correspondante fond à 302°, et l'acide à 226°.

E. E. BLAISE.

Sur la quinoléylphénylcétone ; P. REMFRY et H. DECKER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 1067 ; 11.4.1908). — L'action du bromure de Mg-phényle sur le cinchoninate d'éthyle donne à côté du carbinol, la cétone correspondante ou *quinoléylphénylcétone*. Les deux corps peuvent être séparés par cristallisations fractionnées dans l'éther. La cétone cristallise dans l'alc. étendu et fond à 294°. Très peu sol. dans l'alc. étendu, le benzène et CHCl_3 . Facilement sol. dans les acides minéraux. Le *quinoléyldiphénylcarbinol* fond à 247°.5. Facilement sol. dans l'alc., assez sol. dans le benzène et CHCl_3 d'où il est précipité par la ligroïne. Facilement sol. dans les acides minéraux étendus, sol. avec coloration rouge dans SO_4H^2 concentré. La coloration est détruite par addition d'eau. *Chlorhydrate* insol. dans HCl concentré, f. à 223°. Le carbinol donne deux *picrates* bien cristallisés, et qui diffèrent peut-être par la quantité d'acide picrique qu'ils renferment. L'un est facilement sol. dans l'alc. et fond à 142-144°, le second noircit et ne se décompose qu'à température plus élevée. L'*iodométhylate du carbinol* constitue un précipité cristallin jaune brunissant par dessiccation et fondant à 159°. Sa solution aqueuse donne avec Na_2CO_3 un ppté blanc qui devient violet au contact de l'air. La matière colorante est enlevée par l'éther qui abandonne un résidu violet fondant à 234°.

E. E. BLAISE.

Nouvelle méthode pour la préparation de dérivés de la quinazoline ; H. FINGER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 97 ; 20.7.1907). — L'acétimino-éther et le benzimino-éther se combinent facilement, avec départ de CO_2 et d'alc., avec l'ac. isatique en donnant l' α -méthyl- et l' α -phényl- β -cétodihydroquinazoline.

F. MARCH.

Sur l'arécaïdine et l'arécoline ; Hans MEYER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 131 ; 18.1.1908). — L'auteur rappelle qu'il a déjà établi, il y a 6 ans la constitution de ces composés. E. E. BLAISE.

Sur l'atropine ; R. WOLFFENSTEIN et L. MAMLOCK (*D. ch. G.*, t. 41, p. 723 ; 7.3.1908). — La préparation de l'atropine par éthérisation de la tropine au moyen de l'acide tropique en présence de HCl ne donne pas de bons rendements. Les auteurs ont cherché de diverses manières à améliorer ce rendement. Ils y sont parvenus en préparant d'abord le chlorure acétyltropique, puis faisant réagir celui-ci sur le chlorhydrate de tropine. On obtient ainsi le chlorhydrate de l'acétylatropine dont l'acétyle peut être

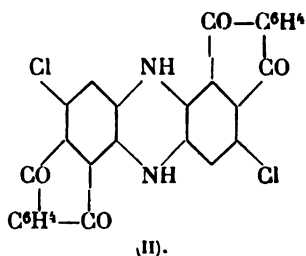
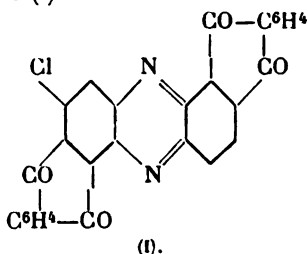
éliminé facilement. Ils avaient également songé à partir du chlorure β -chlorhydratropique; celui-ci conduit bien à la chlorhydratropyltropéine, mais cette dernière se transforme par simple évaporation de sa solution éthérée en chlorhydrate d'apo-atropine.

Le bromure bromhydratropique conduit au même résultat. Quant au chlorure de tropyle, il a conduit seulement au lactide correspondant, le tropide.

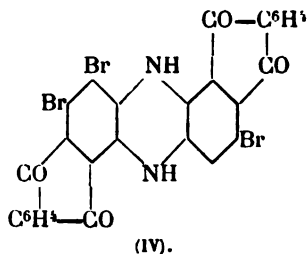
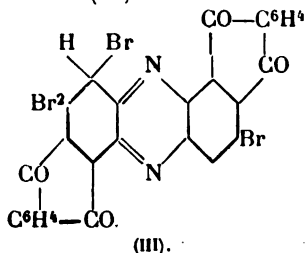
PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Chlorure de tropyle.* — On traite l'acide tropique par le chlorure de thionyle, ce qui donne l'éther sulfureux du chlorure d'acide. La fonction alcoolique est ensuite mise en liberté par dissolution dans le benzène, agitation avec de l'eau glacée, et traitement au carbonate de potasse très dilué. Le chlorure de tropyle constitue un liquide jaune à odeur piquante. Rendement : 78 0/0. Ce chlorure a été distillé et la distillation a fourni, d'une part, du chlorure d'atropyle, facilement polymérisable et, d'autre part, un résidu constitué par de l'acide atropique. — Le *chlorure β -chlorohydratropique* s'obtient par action du chlorure de thionyle sur l'acide à la température du B.-M. Chauffé avec la quantité équimoléculaire de chlorhydrate de tropine, il fournit le chlorhydrate de la *chlorohydratropyltropéine*. Masse vitreuse devenant cristalline par dissolution dans l'alcool et addition d'éther. F. 167-170°; rendement : 75 0/0. En évaporant une trace de ce corps avec quelques gouttes d'acide nitrique fumant et ajoutant au résidu KOH alcool., on obtient une coloration violette, comme dans le cas de l'atropine. Le *picrate* fond à 204° et le *chloropiatinate* se ramollit dès 60°. — Le *bromure bromohydratropique* a été obtenu par action de PBr⁵ sur l'acide tropique. Il donne de même une *bromohydratropyltropéine* fondant à 180°. Rendement : 94 0/0. — *Acide acétyltropique.* Se forme en traitant l'acide tropique par l'anhydride acétique ou le chlorure d'acétyle. Huile visqueuse se solidifiant, f. à 88-90°. L'action du chlorure de thionyle conduit au chlorure correspondant qui réagit sur le chlorhydrate de tropine quantitativement et très aisément à la température du B.-M. Le *chlorhydrate d'acétylatropine* ainsi obtenu est une masse visqueuse qui, traitée par les alcalis, donne l'*acétylatropine*. Cette dernière est liquide. La désacétylation se produit très facilement en dissolvant le chlorhydrate d'acétylatropine dans l'eau, en chauffant doucement, puis abandonnant à la température ordinaire. L'addition d'alcali précipite ensuite l'atropine. Rendement : 80 0/0. — Suivent quelques indications au sujet de l'action physiologique des chloro- et bromohydratropyltropéines.

E. E. BLAISE.

Recherches sur l'indanthrène et le flavanthrène (III). Sur les dérivés halogénés de l'indanthrène; R. SCHOLL, H. BERBLINGER et J. MANSFELD (*D. ch. G.*, t. 40, p. 320-325; 4.1.1907). — *Anthraquinone-azine*. On l'obtenait jusqu'ici en traitant par NO^3H à 0° une sol. d'indanthrène dans H^2SO^4 dilué. On prépare ce produit plus facilement en projetant l'indanthrène, par petites fractions, dans 10 p. d'acide azotique bouillant de D. 1,24 et laissant 10 min. à l'Éb. — Le monochloro-indanthrène peut être préparé plus facilement que par la méthode habituelle, en chauffant l'anthraquinone-azine avec 4 p. de HCl conc. à 150° , en agitant le mélange. Le chlore est en position 4. — *Chloro-4-anthraquinone-azine* (I)



On l'obtient en oxydant le chloro-indanthrène précédent, avec NO^3H de D. 1,28 au b.-m. bouillant. Crist. jaune-vert. — *Dichloro-4,4'-indanthrène* (II). La monochloro-anthraquinone-azine est traitée par HCl conc. à 180° pendant 3 h. Poudre blanche. On n'a pu l'oxyder de façon nette en dichloro-azine. — *Bromo-4-indanthrène* $\text{C}^{20}\text{H}^{13}\text{O}^4\text{N}^2\text{Br}$. Obtenu comme le dérivé chloré, avec HBr , à 160° ; aig. bleues à reflet cuivré. — *Bromo-4-anthraquinone-azine*. Poudre jaune-vert, obtenue par oxydation nitrique du précéd. — *Dibromo-4,4'-indanthrène* obtenu avec HBr , comme le dérivé chloré corr. Poudre bleue. — *Dibromure-3,4 d'anthraquinone-azine-4,4'* (III)

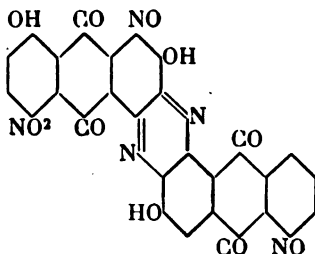


On obtient son *bromhydrate* (III) en chauffant en tube scellé à 100° de l'indanthrène et du brome. La *base libre* est une poudre verte

foncé. — *Tribromo-3.4.4'-indanthrène* (IV). Le prod. précéd. traité par la quinoléine bouillante, perd HBr et se réduit en présence de la base en donnant ce dérivé tribromé cristallisant en aig. bleues.

V. AUGER.

Produits de l'action de l'acide azotique sur l'indanthrène;
R. SCHOLL et J. MANSFELD (*D. ch. G.*, t. 40, p. 326-330;
 4.1.1907). — *Nitro-dinitroso-trioxy-anthraquinone-azine*



Poudre jaune crist. obtenue par oxydation de l'indanthrène avec 15 p. d'acide nitrique de D. 1,4 à l'éb. Ce produit est soluble dans Na^2CO_3 . On peut le cristalliser dans le nitrobenzène bouillant.

Son *sel de Na* est rouge en sol. et précipite par un excès de NaOH en poudre noire. Réduite par l'hydrosulfite de Na, cette substance donne une cuve qui teint le coton en rouge-vineux. — *Triamino-trioxy-indanthrène* (3NH_2 remplacent les NO). Produit de réduction du précéd. au moyen du sulfhydrate de Na. Il crist. du nitrobenzène en aig. violettes, et forme des sels avec les acides et les alcalis. Sa cuve de réduction n'a pas de propriétés tinctoriales. — *Tétranitro-tétra-oxy-anthraquinone-azine* $\text{C}^{28}\text{H}^8\text{O}^{16}\text{N}^6$. Ce composé s'obtient lorsqu'on traite l'indanthrène par un mélange bouillant d'acides nitrique et sulfurique. Crist. jaune-rouge. Sa cuve de réduction à l'hydrosulfite teint le coton en brun passant au mauve. Réduit par NaHS, il donne le *dérivé tétraminé* correspondant, $\text{C}^{28}\text{H}^8\text{O}^8\text{N}^6$, soluble en violet dans NaOH diluée.

V. AUGER.

Sur les tropéines halogénées; R. WOLFFENSTEIN et J. ROLLE (*D. ch. G.*, t. 41, p. 733; 7.3.1908). — La transformation de la β -chlorhydratropyltropéine en chlorhydrate d'apo-atropine (voir extrait de la p. 1248) est un fait d'ordre général; cependant l'élimination d'hydracide se fait beaucoup plus facilement dans le cas où l'halogène est en β que dans celui où il est en α ou en γ . Les

auteurs ont, d'une manière générale, opéré de la manière suivante: le sel de l'halotropéine qui est le produit direct de la réaction est traité par un carbonate alcalin pour mettre la base en liberté, puis la base halogénée est aussitôt mise en solution dans le benzène ou l'éther. La solution se trouble alors plus ou moins rapidement par suite de la précipitation du sel insoluble de l'apotropéine correspondante.

Chlorure d' α -chloropropionyle. Obtenu par action de Cl sur le chlorure de propionyle, en présence d'un peu d'iode. Eb. 107-110°; *p*-toluide fusible à 108°. *Chlorure de β -chloropropionyle*, préparé par action du chlorure de thionyle sur l'acide : éb. 144°, *p*-toluide, f. à 121°. *P*-toluide α -chlorobutyrique, f. à 98°. *P*-toluide β -chlorobutyrique, f. à 115°. *P*-toluide γ -chlorobutyrique, f. à 95°.

En chauffant pendant 5 h. le chlorhydrate de tropine avec le chlorure d' α -chloropropionyle, à 100-110°, on obtient le chlorhydrate de la chlorotropéine correspondante. *Chloraurate*, f. à 131°, *picrate*, f. à 211° (déc.). La base libre se transforme en quelques heures en *chlorhydrate d'acryltropéine*. En solution benzénique à 10 0/0, la transformation n'est complète qu'au bout de 5 semaines. L'acryltropéine donne un *picrate* cristallisé, fondant à 198°. Le brome la transforme en α - β -dibromopropionyltropéine dont le *picrate*, moins sol. dans l'eau et l'al. que celui de l'acryltropéine fond à 185°. — β -Chloropropionyltropéine. *Picrate*, f. à 222°. *Chloroplatinate* facilement sol. dans l'eau, moins sol. dans l'al. f. à 205°. *Chloraurate*, f. à 135°. La transformation en acryltropéine est encore plus facile que dans le cas du dérivé α -chloré, — α -Chlorobutyryltropéine. *Picrate*, f. à 209°. *Chloraurate*, f. à 125°. *Chloroplatinate*, f. à 212°. La base, en sol. benzénique, se transforme en *crotonyltropéine* dans l'espace de 35 jours. La tropéine non saturée donne un *picrate* qui fond à 190° (déc.) et un *dibromure*. — β -Chlorobutyryltropéine. *Picrate*, f. à 216°. *Chloraurate*, f. à 137°. *Chloroplatinate* cristallisant en aig. peu sol. dans l'al., f. à 210-212°. La transformation en crotonyltropéine ne demande que 6 jours. — γ -Chlorobutyryltropéine. *Chloroplatinate*, f. à 208°. La transformation en *vinylacétyltropéine* est complète en 30 jours. *Chloroplatinate*, f. à 204°. Les chlorures d'acides ont été également condensés, avec la lupinine et le diméthylaminométhyl-diéthylcarbinol. Dans ce dernier cas, l'alcamine libre a été traitée directement par le chlorure d'acide ce qui donne avec un rendement presque théorique le chlorhydrate de l'éther halogéné. Les éthers halogénés libres subissent la même transposition que dans le cas des tropéines halogénées. E. E. BLAISE.

Action de l'ozone sur la thébaïne (note préliminaire); R. PSCHORR et H. EINBECK (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3652; 28.9.07). — Les alcaloïdes morphiniques sont rapidement attaqués par l'ozone et, autant qu'on en peut juger, les produits obtenus sont différents de ceux que donnent les autres méthodes. Si on ozonise une sol. aqueuse de chlorhydrate de thébaïne et si on ajoute ensuite de la soude, on obtient un précipité amorphe, soluble dans un excès d'alcali. Ce corps a reçu le nom d'*α-thébaïzone* et renferme deux atomes d'oxygène de plus que la thébaïne. Cristallise dans l'éther en aig. ou feuillets fondant à 125-126° et donne une monosemicarbazone fusible à 202°. La thébaïzone serait l'éther méthylique d'un acide, car, par traitement à la soude, il y a élimination d'alcool méthylique. Dans le produit acide de la saponification on ne peut d'autre part, mettre en évidence qu'un méthoxyle. Comme d'ailleurs, les essais d'acylation n'ont pas donné de résultat, le cinquième oxygène de la thébaïzone doit être un oxygène indifférent, analogue à celui de la thébaïne. La formule pourrait être exprimée de la manière suivante : $C^{15}H^{15}ON(CO)(O.CH^3)(COO.CH^3)$. Comme d'après Harries, l'action de l'ozone sur une double liaison transforme les deux carbones éthyléniques en deux carbonyles, la formation d'un produit acide aux dépens de la thébaïne nécessiterait la présence dans celle-ci d'un groupement tel que le suivant : $R-O-C=C-$.



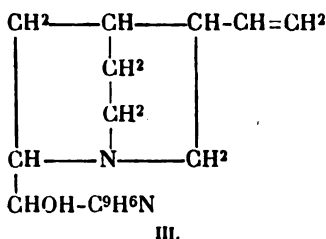
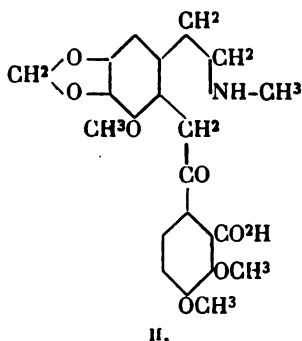
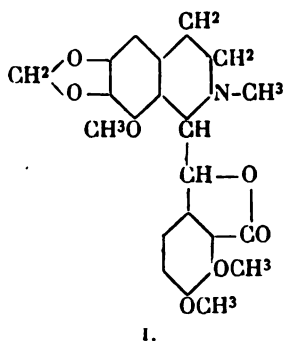
E. E. BLAISE.

Sur une base accessoire obtenue dans le traitement des alcaloïdes qui accompagnent la cocaïne; C. LIEBERMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3602; 28.9.07). — Cette base a été trouvée parmi les impuretés qui accompagnent l'ecgonine. Elle bout à 132-137° sous 11-14 mm. Liquide incolore, fortement alcalin, à faible odeur pyridique, ne se solidifiant pas à -19°, miscible à l'eau en donnant une sol. qui se trouble à la chaleur de la main. $D_4^{20}=1,064$. $[\alpha]_D=-51.55'$. Chlorhydrate en aig. blanches, f. 243°. Chloraurate, f. 124°. Chloroplatinate, f. 217°. Picrate très peu sol., fus. à 168°. La base est identique à l'éther éthylique de l'anhydro-ecgonine; elle ne préexisterait pas dans la plante, mais se formerait au cours des manipulations.

E. E. BLAISE.

Sur la transformation de la narcotine en nornarcéine; contribution à l'étude des quinatoxines; P. RABE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3280; 20.7.1907). — Des quatre formules qu'on peut

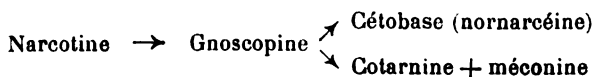
attribuer à la cinchonine, l'auteur préfère la formule III qui explique le mieux les faits actuellement connus.



C'est, en effet, cette formule qui rend le mieux compte de l'analogie assez grande qui existe entre la transformation des bases quiniques et des quinatoxines, d'une part, et, d'autre part, les transformations de la narcotine en narcéine, de l'hydrastine en méthylhydrastéine et de l'oxycodéine en cétodihydrométhylmorphiméthine.

Afin de vérifier la formule III, l'auteur a repris l'étude de l'oxydation de la cinchonine et, en outre, il a fait des recherches comparatives sur le mécanisme de la transformation des hydramines en bases cétoniques. Cette première communication est relative à la transformation de la narcotine en une base cétonique.

L'action de l'acide acétique étendu et bouillant sur la narcotine se résume de la manière suivante :



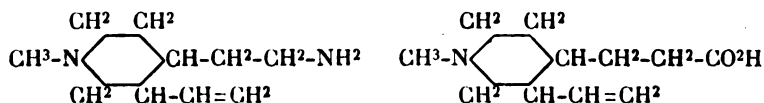
La *gnoscopine* cristallise dans un mélange de chloroforme et d'alc. ; elle fond à 232-233°. Elle est inactive, isomère de la narcotine et résulterait de la racémisation de cette dernière. Traitée par l'acide acétique, la *gnoscopine* donne, comme la narcéine (I), la

nornarcéine (II), celle-ci résultant d'une hydratation. En outre, il y a formation de méconine et de cotarnine. La narcotine se distingue donc de la cinchonine en ce que la cinchonine se transforme en base cétonique sans formation de produits de dédoublement.

Nornarcéine. — On chauffe pendant 72 heures de la narcotine avec de l'acide acétique et de l'eau à 105-110°, et on traite le produit de la réaction par la soude. Se dépose de l'alc. en cristaux prismatiques, fondant à 229° avec décomposition. Par cristallisation dans l'eau ou par précipitation de la solution dans la soude par l'anhydride carbonique, on obtient de fines aig. renfermant 3 mol d'eau. Sous cette forme, le corps fond mal entre 205 et 222°; il perd son eau de cristallisation à 105° et donne alors un résidu très hygroscopique fondant à 147°. Le corps hydraté et le corps anhydre sont facilement sol. dans l'alc. et inactifs. — Le chlorhydrate renferme une mol. d'eau et fond à 144°; il perd son eau de cristallisation à 105°.

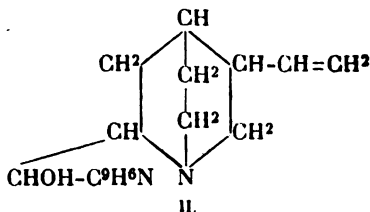
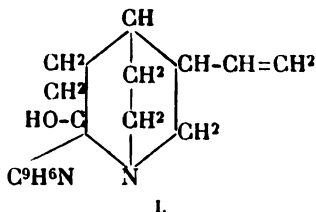
L'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur la base cétonique donne le chlorhydrate d'un anhydride d'oxime, cristallisant dans l'alc., retenant une mol. de dissolvant et fondant à 138°. L'action du carbonate d'Ag sur ce sel donne l'oxime; celle-ci cristallise dans l'alc. en feuillets et fond à 171°. Elle est facilement sol. dans l'eau et peu sol. dans l'alc. — L'iodométhylate de l'éther méthylé de la narcéine s'obtient en traitant soit la narcéine, soit la nornarcéine par le méthylate de sodium et l'iodure de méthyle; elle cristallise dans l'alc. et fond à 207-208°. E.-E. BLAISE.

Sur les oximes de la N-méthylcinchotoxine et de la N-méthylcinchotine-toxine. Migration de Beckmann; W. KOENIGS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2873; 22.6.1907). — En collaboration avec K. BERNHART et J. IBELE. — La migration donne, d'une part, de l'acide cinchoninique et de la *p*-aminoquinoléine. D'autre part, il se forme de la N-méthyl- β -vinyl- ou éthyl- γ -amino-éthylpipéridine. Enfin, la présence du N-méthylhomoméroquinène et de la N-méthylhomocincholoïpone ne font pas de doute, bien que ces corps n'aient pu être isolés. Les deux nouvelles bases obtenues par transposition et dédoublement de l'oxime de la N-méthylcinchotoxine répondraient aux constitutions suivantes :



Les bases obtenues à partir de la cinchotine-toxine renferment le groupement éthyle au lieu du groupement vinylo, mais l'exactitude des formules proposées n'a pas été établie directement.

L'auteur pense que la formule proposée par Rabe pour la cinchotoxine est exacte, mais que celle de la cinchonine (I) n'est pas démontrée, la formule donnée par l'auteur lui-même (II) correspondant aussi bien aux faits établis jusqu'ici.



L'hydrolyse du produit de transposition de l'oxime de la N-méthylcinchotoxine n'est jamais totale ; il reste un résidu résineux qui peut être dédoublé encore partiellement. L'auteur en conclut que l'oxime serait un mélange de deux stéréo-isomères. Les produits qui ont été isolés sont les suivants :

Chlorhydrate de la p-aminoquinoléine ; se forme par hydrolyse des produits de transposition de l'oxime de la méthylcinchotoxine ou de la méthylcinchotine-toxine, cristallise dans l'alcool, peu sol. dans l'acide chlorhydrique étendu. La base libre cristallise dans l'alcool et fond à 154-155°. — *N-Méthyl-β-vinyl-γ-amino-éthyl-pipéridine*, liquide incolore à odeur faiblement basique, Eb. 234° (725 mm.), assez sol. dans l'eau. La solution sulfurique décolore instantanément le permanganate. Le chlorhydrate est très sol. dans l'eau et l'alcool, mais ne cristallise pas. *Chloraurate* C¹⁰H¹⁰N²(AuCl⁴H)².H²O, fond mal vers 102°, facilement sol. dans l'alcool, perd à 100° son eau de cristallisation. *Chloroplatinate* cristallisé, se décomposant vers 240°, assez sol. dans l'eau, très peu sol. dans l'alcool. *Oxalate* C¹²H¹²O⁴N² + H²O, cristallise dans l'eau en aig. par addition d'alcool, fond vers 190° en se décomposant, très sol. dans l'eau et l'alc. méthylique, très peu sol. dans l'alcool, presque insol. dans l'acétone, l'éther acétique et le chloroforme, perd à 110° son eau de cristallisation. *Tartrate neutre*, poudre cristalline très peu sol. dans l'alcool. *Picrate* en aiguilles ou tables rhombiques. — *Acide cinchoninique*, purifié par transformation en sel de Cu, f. à 251-252°. — *N-Méthyl-homoméroquinène*. Ce corps, obtenu à partir de l'oxime de la N-méthylcinchotoxine, a été caractérisé par transformation en éther. L'éther éthy-

lique cristallise en aiguilles dans le benzène et fond à 110°. Si l'on continue à chauffer, il se solidifie de nouveau et fond alors à 170°. N'a pas été obtenu exempt de chlore. L'éther méthylique constitue un liquide jaune et son chlorhydrate ne cristallise pas. Le chloraurate correspondant fond à 122° ; il se décompose déjà par dessiccation à 100°.

Iodométhylate de la cinchotine, obtenu par action de l'iodure de méthyle sur la cinchotine en présence de chloroforme et d'alcool absolu, cristallise dans l'eau et fond à 270° en se décomposant. — *N-Méthylcinchotine-toxine*, se forme en faisant bouillir pendant 72 heures l'iodométhylate avec de l'acide acétique, de la soude et de l'eau, cristallise dans l'éther et fond à 74-76°. La solution sulfurique est stable vis-à-vis du permanganate. — L'*oxime* de la N-méthylcinchotine-toxine fond mal entre 65 et 80°. Par transposition et dédoublement consécutif au moyen de l'acide chlorhydrique, on obtient, outre la γ -aminoquinoléine et l'acide cinchoninique, les produits suivants : *N-méthyl- β -éthyl- γ -amino-éthylpipéridine*, qui possède des propr. analogues à celles de la base dérivée de la N-méthylcinchotoxine ; mais étant saturée, elle ne réduit pas le permanganate de potasse. Chloraurate $C^{10}H^{22}N^2.(AuCl^4H)^2.H^2O$, cristallise dans l'acide chlorhydrique étendu en aiguilles qui fondent à 133-135°, mais se ramollissent avant cette température. Chloroplatinate cristallisant dans l'acide chlorhydrique étendu en aiguilles jaune rouge, fondant à 250° avec décomposition. Oxalate neutre $C^{12}H^{24}O^4N^2.H^2O$, cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles ou prismes f. à 180-192° avec décomposition, perd à 110° son eau de cristallisation et devient alors hygroscopique. — *N-Méthyl-homocincholoïpone*. Le chlorhydrate est résineux, mais le chloraurate cristallise et fond à 120°. L'éther éthylique et son chlorhydrate sont résineux. Le chloraurate de l'éther forme une poudre cristalline jaune et fond à 80-100°. E.-E. BLAISE.

Action des halogènes sur les dérivés morphiniques ; E. VON-GERICHTEN et O. HUBNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2821 ; 22.6.1907). — L'action du brome différencie nettement l' α - et la β -méthylmorphiméthine de la morphine et de la codéine, ainsi que la dihydro- α - et la dihydro- β -méthylmorphiméthine. Ces quatre derniers corps donnent, en effet, des produits de substitution dans lesquels le brome est fixé sur le même noyau que l'oxyhydrile phénolique. Par contre, si l'on traite l' α -méthylmorphiméthine en solution chloroformique par le brome, on obtient une oxydihydrobrométhylmorphiméthine, la substitution du brome étant accompagnée d'une

hydratation. Ce corps perd de l'eau à 170° et, par action de l'anhydride acétique, il donne un bromomorphol identique à celui qui se forme à partir de la bromocodéine. De là résulte que l'action du brome ne porte pas sur le pont phénanthrénique. Mais si l'on effectue la bromuration de l' α -méthylmorphiméthine en solution acétique, il se forme une acétoxybromodihydrométhylmorphiméthine qui pourrait résulter de la fixation primitive du brome sur les carbones pontaux, fixation suivie du remplacement d'un brome par un acétyle. L'action consécutive de l'anhydride acétique fournit le diacétylméthylthébaol identique à celui qui se forme en partant de la codéinone. — La β -méthylmorphiméthine réagit d'une manière analogue en solution acétique.

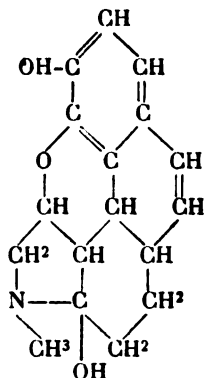
Oxydihydrobromo- α -méthylmorphiméthine. — On traite l' α -méthylmorphiméthine par le brome, en solution chloroformique, et on décompose ensuite le bromhydrate par la soude. Cristallise dans l'alcool en feuillets et fond à 170°, perd de l'eau à 180°. La solution sulfurique est colorée en brun rouge et, par addition d'eau, la coloration passe au brun vert, puis au brun bleu. La base, chauffée avec de l'acide sulfurique étendu, donne une solution qui ne précipite pas le nitrate d'argent. Par un chauffage de 15 heures avec de l'anhydride acétique à 180°, on obtient le bromomorphol fusible à 165°. L'oxydihydrobromo- α -méthylmorphiméthine donne un iodométhylate; mais celui-ci, même après plusieurs cristallisations dans l'eau chaude, ne présente pas de point de fusion net; il se décompose vers 150°.

Acétoxybromodihydro- α -méthylmorphiméthine. — Cristallise dans le benzène en retenant une mol. de dissolvant. Ce corps est très instable; il est décomposé par l'eau à 60-80°. Le point de fusion varie entre 118 et 138°; à une température plus élevée, il y a perte d'acide bromhydrique et d'acide acétique. L'iodométhylate, d'abord huileux, se solidifie peu à peu.

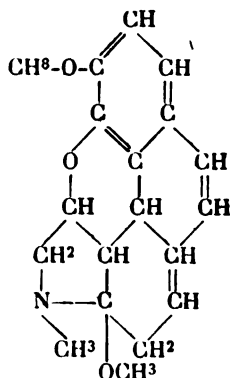
Bromo- β -méthylmorphiméthine. — Ce corps se forme par isomérisation du dérivé α , quand on chauffe ce dernier à 180° dans un courant de H. F. 184°, $\alpha_D^{15} = -128^\circ 22$, en sol. alc. Pour l'isomère α , le pouvoir rotatoire est de $-110^\circ 71$.

Bromodihydro- α -méthylmorphiméthine. — Se forme par action du brome sur la dihydro- α -méthylmorphiméthine en sol. acétique, cristallise dans l'alc. et fond à 165°. L'iodométhylate cristallise dans l'eau et fond à 264°. L'ébullition avec la soude concentrée le transforme en iodométhylate de la bromodihydro- β -méthylmorphiméthine fusible à 277°. — La bromodihydro- β -méthylmorphiméthine, obtenue comme son isomère, fond à 169°. E.-E. BLAISE.

Constitution de la morphine et de la thébaïne; H. Th. BUCHERER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 428-432; 7.11.1907). — L'auteur attribue à ces dér. les formules ci-dessous :



Morphine.



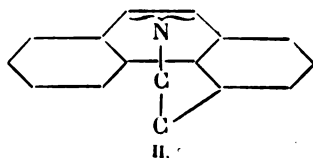
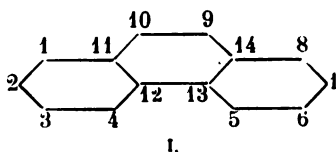
Thébaïne.

Voir, dans l'original, les considérations théoriques à l'appui de cette constitution.

F. MARCH.

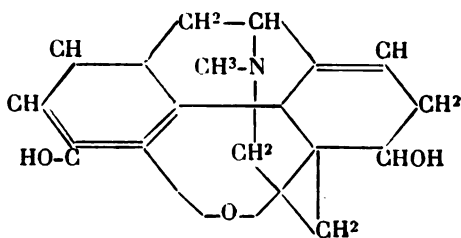
Sur la morphine; L. KNORR et H. HOERLEIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3351; 20.7.1907). — Points d'attache, dans la codéine, de la chaîne latérale azotée et constitution des alcaloïdes morphiniques. — D'après Pschorr (*Bull.* (4), t. 4, p. 531), la chaîne latérale azotée serait fixée par un atome de carbone en position 8 sur le noyau phénanthrénique dans l'apomorphine, et il en serait de même dans la morphine. La formule qui en découle a l'avantage de mettre en évidence la parenté qui existe entre la morphine et les autres alcaloïdes de l'opium (papavérine, narcotine, laudanine et laudanoline), mais elle se trouve en contradiction avec les résultats obtenus dans l'étude de la pseudocodéine et de la pseudocodéinone (voir ci-dessous).

Cette étude montre, en effet, que la fixation doit avoir lieu par le carbone en position 5 et par l'azote en position 9 ou 10. Le squelette de la morphine serait, dès lors, représenté par le schéma II.

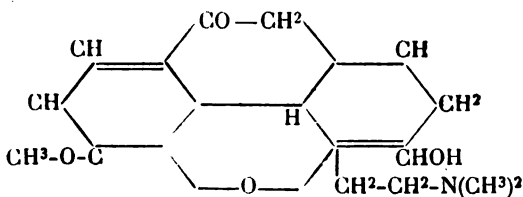


Les raisons que l'auteur fait valoir sont les suivantes : Si l'on

chauffe l'iodométhylate de la pseudocodéinone avec de l'alcool, il se produit un dédoublement absolument analogue à celui qui a lieu dans le cas de l'iodométhylate de la codéinone et qui aurait lieu sans aucune transposition. Le produit de dédoublement non azoté, qui prend naissance dans ces conditions, est isomère de celui qui se forme dans le cas de l'iodométhylate de la codéinone, et, par méthylation, il donne le triméthoxy-3.4.8-phénanthrène. Il en résulte que l'oxygène carbonyle de la pseudocodéinone doit être en position 8 et que, dans la transformation de la codéine en pseudocodéine, il doit y avoir migration de l'oxhydryle alcoolique de la position 6 à la position 8. D'ailleurs, la migration de l'oxhydryle ne serait accompagnée d'aucune transposition de la chaîne latérale azotée, car la pseudocodéine peut être transformée en une désoxycodéine identique à celle qui se forme à partir de la codéine ou du chlorocodide. La chaîne latérale azotée ne peut donc être fixée par le carbone en position 8 ni dans la codéine, ni dans la pseudocodéine, non plus que dans la codéine et la thébaine. Cette position ne serait pas substituée dans les alcaloïdes morphiniques. Au cours de la formation de l'apomorphine à partir de la morphine, il y aurait donc séparation de la chaîne latérale azotée de son point d'attache primitif, et ce ne serait que par une réaction secondaire qu'elle se fixerait en position 8.



III.



IV.

D'autre part, par suite de la formation de la codéinone, la chaîne latérale ne peut être fixée en 6. Elle ne peut pas davantage l'être en 7, car la codéinone renferme le groupe -CO-CH^3 ; elle

ne peut non plus l'être en 13 ou 14, car dans la thébénine, qui n'est plus hydrocyclique, la chaîne latérale est encore fixée sur le noyau benzénique III; il ne reste donc qu'un point d'attache possible : celui qui est en 5. Cette position est aussi la seule possible pour les méthylmorphiméthines et elle conduit, pour la morphine, à une nouvelle formule (III), qui est celle d'un quinol (par rapport aux substitutions que porte le carbone (5). Dans cette formule, on suppose que l'atome d'azote de la chaîne latérale azotée est fixé en 9, ce qui est rendu vraisemblable par le mécanisme de la formation de l'apomorphine. Quant à la position 8-14 de la double liaison, elle est rendue probable par ce fait que la base méthyl-lique dérivée de l'oxycodéine possède un caractère cétonique qui n'est explicable qu'autant que le noyau benzénique II est hydro-géné. Cette base aurait la formule IV.

Dans la formation de la thébénine à partir de la thébaine et de la codéinone, il y aurait, comme dans la transformation de la codéine en pseudocodéine, migration de l'oxhydryle de la position 6 à la position 8, car la pseudocodéinone, traitée par l'anhydride acétique, donne la triacétylthébénine.

Dans une communication antérieure (*Bull.* (4), t. 4, p. 535), les auteurs avaient indiqué que la pseudocodéine et l'isocodéine de Schryver et Lees donnaient le même produit d'oxydation chromique, désigné par eux sous le nom d'isocodéinone et fusible à 174-175°. Depuis, Lees et Tutin ont reconnu que l'isocodéine est un mélange de deux bases fusibles respectivement à 145 et 170°. Cette dernière a été reconnue identique à la pseudocodéine. La cétobase fusible à 174° recevra donc désormais le nom de pseudocodéinone. L'existence de l'isocodéine ne fait cependant pas de doute, car on peut la transformer en γ -méthylmorphiméthine facile à caractériser.

Si l'on chauffe l'iodométhylate de la pseudocodéinone avec de l'alcool à 160-170°, il se dédouble en bases volatiles et en méthoxy-dioxyphénanthrène non cristallisable, dont le dérivé diacétylé fond à 155-156° et qui, par action de l'iodure de méthyle et du méthylate de sodium dans une atmosphère d'azote, se transforme en triméthoxy-3.4.8-phénanthrène, feuillets fusibles à 136-137°. Picrate f. à 127-129°. Dérivé dibromé, aiguilles fus. à 140-142°.

La réduction du chlorocodide au moyen du zinc, en présence d'alcool, donne de meilleurs résultats que ceux qui avaient été obtenus antérieurement. Cette réduction donne la désoxycodéine, et celle-ci peut être obtenue en partant de la pseudocodéinone, par action du perchlorure de phosphore, puis réduction. Le perchlo-

rure de phosphore donne le pseudochlorocodide, dont l'iodométhylate cristallise dans l'alc. méthylique en feuillets fusibles à 185-186° et qui, par réduction, fournit la désoxycodéine. L'identification de cette dernière a été effectuée par transformation en chlorhydrate, qui cristallise dans l'alcool en retenant une mol. de ce dissolvant, fond à 165° avec décomposition et a pour pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D^{15} = +86^\circ$ (sol. aq.).

L'existence du groupement $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ dans la pseudocodéinone a été mise en évidence par les réactions suivantes : Formation d'un dérivé benzylidénique liquide, mais dont l'iodométhylate cristallise dans un mélange d'alc. méthylique et d'eau en aig. se décomposant vers 250°. Formation d'un dérivé isonitrosé, poudre jaune commençant à se décomposer en noircissant vers 200°. Formation d'un dérivé azobenzénique (monophénylhydrazone de la pseudocodéine-7.8-dione).

La codéinone se copule également avec l'acétate de diazobenzène et l'on obtient un corps qui semble être l'acétate de l'hydrazone prévue. Ce corps teint la laine en bain acétique en jaune ; il est très peu sol. dans l'eau, l'éther, la ligroïne, facilement sol. dans l'alcool, l'éther acétique et le chloroforme. Par dissolution dans l'alcool, on obtient des cristaux qui se ramollissent à 175° et fondent entre 210 et 220°.

E.-E. BLAISE.

Sur la morphine ; L. KNORR et P. ROTH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3355 ; 20.7.07). — En chauffant de la codéine avec de l'acide oxalique, Beckett et Wright ont obtenu en 1875 une série de bases qu'ils ont considérées comme des polymères de la codéine et nommées di-, tri- et tétracodéines. En fait, cette réaction ne donne que deux produits bien définis : l'un est la pseudocodéine, et l'autre, qui se forme avec un meilleur rendement en partant de la pseudocodéine, résulte de l'élimination d'une mol. d'eau ; il a été nommé pseudo-apocodéine. La pseudo-apocodéine s'obtient dans les meilleures conditions en chauffant la codéine ou la pseudocodéine à 150, pendant 3 h., avec trois fois leur poids d'acide oxalique anhydre. La pseudo-apocodéine formée, est facile à séparer, soit en utilisant sa faible solubilité dans l'alcool, soit, au contraire, sa solubilité dans l'eau.

La *pseudocodéine* cristallise dans l'alcool en lamelles qui peuvent atteindre plusieurs centimètres et qui renferment une mol. de dissolvant. F. 100-110°, insol. dans l'eau, facilement sol. dans les acides étendus et dans la soude. L'addition de soude dans la sol. alcaline détermine la précipitation d'un sel de sodium gélatineux.

La nouvelle base a donc le caractère phénolique et constitue probablement l'éther-oxyde méthylique 3 de l'apomorphine. L'iodhydrate $C^{15}H^{19}O^3N$. HI cristallise dans l'eau en aig. et fond avec décomposition à 288° . Par chauffage avec de l'anhydride acétique, la pseudo-apocodéine donne un dérivé diacétylé cristallisant en feuillets qui renferment une mol. d'eau et fondent à 135° . E. BLAISE.

Sur la morphine ; L. KNORR. L'allopseudocodéine, nouvel isomère de la codéine ; En collab. avec M. HERLEIN et C. GRIMME (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3844 ; 28.9.07). — Les isomères actuellement connus de la codéine sont la pseudocodéine et l'isocodéine. La pseudocodéine résulte de la migration de l'oxhydryle alcoolique de la position 6 à la position 8 (Ce Bulletin, p. 1259), c'est donc un isomère de structure, auquel correspond la pseudocodéinone, isomère de la codéinone. Quant à l'isocodéine, c'est un mélange de pseudocodéine, d'isocodéine vraie, à laquelle correspond la γ -méthylmorphiméthine et d'un nouvel isomère, l'allopseudocodéine. Cette dernière est un isomère de la pseudocodéine. Par oxydation chromique, elle donne la pseudocodéinone et, par conséquent, l'oxhydryle alcoolique y est en 8. L'allopseudocodéine et la pseudocodéine seraient donc des stéréo-isomères, différant entre eux par la position dans l'espace de l'atome d'hydrogène et de l'oxhydryle fixés sur le carbone 8. On en peut déduire que, vraisemblablement, la codéine et l'isocodéine sont des isomères de même nature.

Voir dans le mémoire original les tableaux dans lesquels les auteurs ont réuni les isomères de la morphine, de la codéine et les méthylmorphiméthines.

Tandis que les relations entre les 6 méthylmorphiméthines et les 4 codéines peuvent être considérées comme établies, celles qui existent entre les 4 codéines et les 4 morphines sont encore douteuses. Un quatrième isomère de la morphine : la γ -isomorphine a été, en effet, découvert parmi les produits d'hydrolyse du chloromorphide. Cet isomère fond à 278° , $[\alpha]_D^{15} = -94^\circ$; iodométhylate, f. 295° , $[\alpha]_D^{15} = -51^\circ$. La méthylation donne la pseudocodéine, et par suite la γ -isomorphine correspond à la pseudocodéine. D'autre part, l' α -isomorphine correspond à l'isocodéine ; la relation établie par Schryver et Lees : isomorphine-i-odométhylate d'isocodéine- γ -méthylmorphiméthine, ayant été vérifiée. Comme, enfin, la morphine correspond à la codéine, il resterait à vérifier que la β -isomorphine correspond à l'allopseudocodéine.

L'isolement de l'allopseudocodéine du mélange de bases qu'on

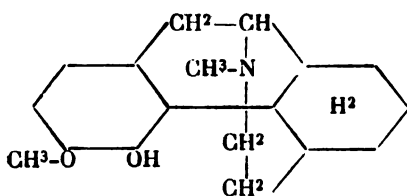
obtient par hydrolyse du bromocodide peut être réalisé de deux manières. On dissout l'isocodéine brute dans l'eau additionnée d'acide acétique ou dans l'alcool acétique et on ajoute de l'iodure de potassium. Les iodhydrates formés peuvent être séparés par suite de leur différence de solubilité dans l'alc. absolu bouillant, le sel de l'allopseudocodéine étant presque insol. dans ce dissolvant. 2°. On traite par l'anhydride acétique, ce qui donne un mélange huileux de dérivés acétylés. On reprend ce mélange par deux fois son poids d'alcool et l'acétylallopseudocodéine, peu soluble, cristallise. Par décomposition de l'iodhydrate ou saponification du dérivé acétylé, on obtient l'allopseudocodéine. Liquide à fluorescence bleu-violet, $[\alpha]_D^{15} = -228^\circ$ (sol. alc.). Iodhydrate se décomposant à $280-285^\circ$, $[\alpha]_D^{15} = -153^\circ$ (sol. aq.). Cet iodhydrate est très différent de celui de la pseudocodéine, qui cristallise dans l'eau en feuillets retenant une mol. de dissolvant, fond à $260-265^\circ$ en se déc. et a pour pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{15} = -57^\circ$. L'oxydation de l'allopseudocodéine donne la pseudocodéine avec un rendement de 33 0/0. **Acétylallopseudocodéinone**. Crist. dans l'alc. en aig., f. $194-195^\circ$; son iodométhylate cristallise dans le même solvant en feuillets qui perdent à l'air une mol. de dissolvant et fondent vers 260° en se décomposant. Iodométhylate de l'allopseudocodéine. Cristallise dans l'alc. méthylique en feuillets fondant vers 215° , $[\alpha]_D^{15} = -142^\circ$ (sol. aq.). Par ébullition avec la soude, il donne une ζ -**méthylmorphiméthine** non isomérisable par action de la potasse alcoolique, $[\alpha]_D^{15} = -178^\circ$ (sol. alc.). L'iodométhylate se sépare de ses solutions dans l'alc. méthylique ou éthylique, sous forme d'une masse savonneuse. Par précipitation au moyen du benzène, on obtient une poudre fondant mal vers 180° , $[\alpha] = -148^\circ$ (sol. aq.).

E. E. BLAISE.

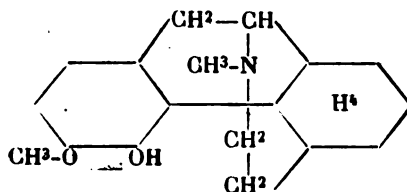
Sur la morphine ; L. KNORR. Désoxycodéine et désoxydihydrocodéine ; (en collab. avec R. WAENTIG) (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3860 ; 28.9 07). — La désoxycodéine s'obtient dans les meilleures conditions, en réduisant le chloro- ou le bromocodide par la poudre de zinc et l'alcool, sans acide. Si l'on effectue la réduction au moyen du sodium et de l'alcool, on obtient, contrairement aux données antérieures, une base différente : la désoxydihydrocodéine $C^{18}H^{23}O^2N$.

Les deux produits ont des propriétés physiques très analogues, mais la désoxycodéine, ainsi que ses dérivés, est dextrogyre, tandis que le dihydrodérivé et ses dérivés sont lévogyres. La désoxycodéine, réduite par le sodium et l'alcool, donne la dihydrobase.

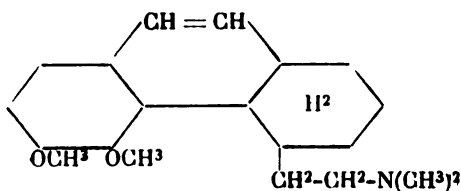
Les deux bases possèdent le caractère phénolique, de telle sorte que, dans leur formation, l'oxygène pontal de la codéine a dû être transformé en oxhydre. On sait que le même fait se produit dans la transformation de la morphine en apomorphine, de la thébaine en thébénine, et de la codéine en pseudo-apocodéine, sous l'influence des acides. De nouvelles recherches ont montré qu'il en était de même en solution neutre ou alcaline.



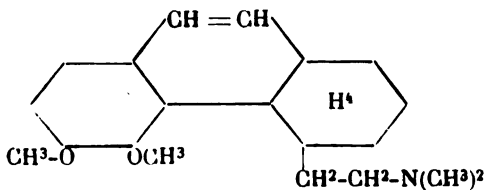
I.



II.



III.



IV.

En adoptant la nouvelle formule de la morphine (*Bull.*, (3) t. 4, p. 1259), on aboutit pour la desoxycodéine et son produit de réduction aux schémas I et II. La base méthinique dérivée de l'iodométhylate de la méthyl-desoxycodéine (III) est extrêmement instable et se décompose en solution acide avec formation de diméthylmorphol.

Au contraire, la base méthinique obtenue par action de la soude sur l'iodométhylate de la méthyldihydrodésoxycodéine (IV), est relativement stable.

Pour préparer la *désoxycodéine*, on fait bouillir le chlorocodide, ou le bromocodide, ou encore le pseudochlorocodide pendant 6 h. avec de la poudre de zinc, en solution alcoolique, et dans un courant d'anhydride carbonique. On chasse l'alcool, on reprend le résidu brun par un peu d'acide chlorhydrique étendu, et on verse la solution dans un excès de soude recouverte d'une couche d'éther. La désoxycodéine, malgré son caractère phénolique reste en solution éthérée et on l'obtient sous forme d'un liquide jaune par évaporation du dissolvant. La base se dépose au contraire de l'éther humide sous forme de cristaux hydratés et de l'alcool méthylique en prismes renfermant une demi-molécule d'eau. Ceux-ci fondent vers 126°. Facilement sol. dans les alcools, l'acétone, le benzène, le chlorof., l'éther acétique, insoluble dans l'eau. La base récemment précipitée est soluble dans la soude, et, par addition d'une solution concentrée de soude, on obtient un précipité constitué par le sel de sodium. Celui-ci cristallise en aig. décomposables par l'eau. $[\alpha]_D^{15} = +120^\circ$ (sol. alc.). Chlorhydrate, cristallise dans l'alc. bouillant en prismes qui renferment une mol. de dissolvant. Se ramollit à 160° et fond vers 270° avec déc. $[\alpha]_D^{15} = +86^\circ$ (sol. aq.). Iodhydrate cristallisant dans l'eau en aig., fond vers 265° (déc.). Benzoate, cristallise dans l'eau en aig., f. 188; $[\alpha]_D^{15} = +106^\circ$ (sol. alc. abs.). Par ébullition avec l'anhydride acétique, la désoxycodéine donne un dérivé mono-acétylé liquide, facilement sol. dans l'alc., le benzène et l'acétone, peu sol. dans l'eau et la soude, et régénérant la base primitive par saponification. Son iodhydrate cristallise dans l'eau en aig. et fond mal à 230°. Iodométhylate en aig. jaunes, renfermant une mol. d'alc. et fondant vers 270°. *Désoxycodométhine*; se forme par ébullition de l'iodométhylate de la désoxycodéine avec de la soude. Cristallise dans l'alc. en prismes jaunes, fond à 162-164° et se colore rapidement à l'air. Le nitrate se précipite de la solution acétique de la base sous forme d'aig. qui fondent à 202°. Si l'on méthyle la désoxycodéine, en solution alcaline, au moyen du sulfate de méthyle, et si on traite le sulfométhylate formé par l'iodure de potassium, on obtient l'*iodométhylate de la méthyl-désoxycodéine*. Feuilletés fondant à 251-252° avec ramollissement préalable. $[\alpha]_D^{15} = +108^\circ$ (sol. alc.). Celui-ci, par ébullition avec la soude donne la *méthyl-désoxycodométhine*. Huile facilement sol. dans l'éther et prenant au bout de peu de jours une forte odeur

de vase. Le produit est alors incomplètement sol. dans les acides. En solution acide, il y a décomposition avec formation de méthylmorphol. L'iodométhylate de la base méthinique est également peu stable : en mélangeant les composants en solution étherée, il y a déjà formation de diméthylmorphol, et, par ébullition avec la soude, on obtient de la triméthylamine et du diméthylmorphol.

La *désoxydihydrocodéine* se forme avec un rendement presque théorique quand on réduit le chlorocodide ou la désoxycodéine par le sodium et l'alcool. Cristallise dans l'alc. méthylique en feuillets qui renferment $1/2$ mol. d'eau. $[\alpha]_D^{15} = -24^\circ$ (sol. alc. abs.). Fond vers 132° et possède des solubilités très voisines de celles de la désoxycodéine. — Chlorhydrate cristallisant dans l'alc. et retenant une mol. de dissolvant, fond vers 155° , un peu plus sol. dans l'alc. que le sel correspondant de la désoxycodéine. $[\alpha]_D^{15} = -17^\circ$ (sol. aq.). Benzoate cristallisant dans l'éther acétique et fondant à 180° . $[\alpha]_D^{15} = -9^\circ$. L'iodométhylate de la méthyl-désoxydihydrocodéine cristallise dans l'eau en feuillets et dans l'alc. en aig. qui fondent à $248-249^\circ$ avec ramollissement préalable. $[\alpha]_D^{15} = -12^\circ$ (alc. à 99 0/0). La méthyl-désoxydihydrocodométhine, résultant de l'action de la soude bouillante sur l'iodométhylate, est un liquide soluble dans l'éther. Son iodométhylate, également liquide, est stable, car, par ébullition avec de la soude concentrée pendant une demi-heure, il ne fournit que 3 0/0 d'une base volatile.

E.-E. BLAISE.

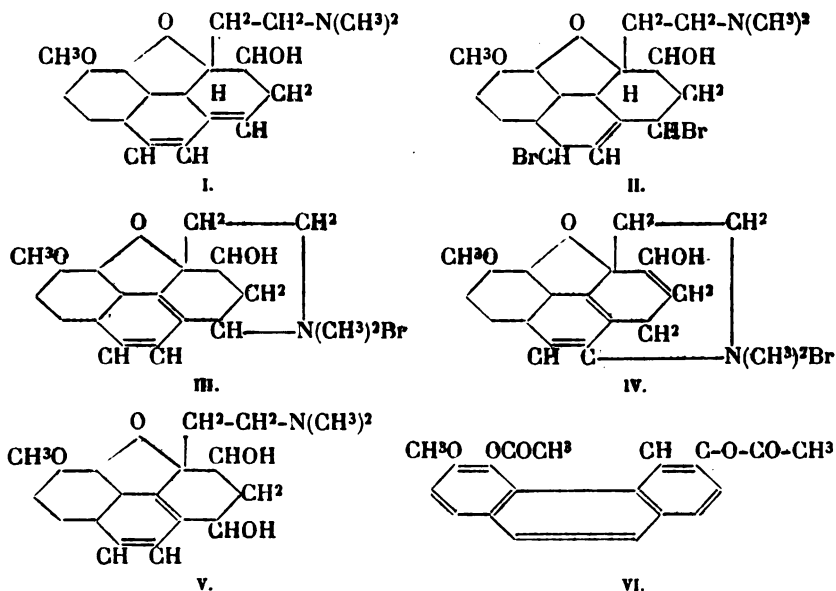
Action des halogènes sur les dérivés morphiniques ; E. VON-GERICHTEN et O. DENSCHORFF (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4146 ; 26.10. 1907). — Comme on le sait, les dérivés morphiniques dont la chaîne carbonée pontale est complètement saturée, se comportent vis-à-vis des halogènes tout autrement que ne le font les dérivés tels que l' α - et la β -méthylmorphiméthine, ou la dihydrométhylmorphiméthine, dans lesquels la chaîne pontale est non saturée. Dans le premier cas, il y a formation de dérivés substitués dans le noyau phénanthrénique I ; dans le second, au contraire, il se forme surtout des produits d'addition. Si l'on brome l' α -méthylmorphiméthine (I) en solution chloroformique ou acétique, il se forme d'abord un dibromure (II), mais il y a ensuite remplacement d'un atome de brome par un oxyhydre ou par un groupement acétoxy, ce qui conduit à l'oxy- ou à l'acétoxy-bromodihydro- α -méthylmorphiméthine. En partant, au contraire, de l'acétyl- α -méthylmorphiméthine, il ne se produit aucun phénomène de remplacement et l'on obtient le bromhydrate du dibromure de l' α -méthylmorphi-

méthine. Comme la formation de ce sel exige que la moitié du dibromure formé primitivement perde une molécule d'hydracide, avec production d'un dérivé monohalogéné, il y a lieu d'employer pour la bromuration 3 atomes de brome.

Dans ces conditions, en effet, le dérivé monobromé se substitue en donnant de l'acide bromhydrique qui augmente le rendement en bromhydrate de dibromure. — L'oxy- et l'acétoxy-bromodihydro- α -méthylmorphiméthine sont dédoublées par action de l'anhydride acétique. On obtient le diacétylméthylthébaol (méthyl-3-diacétyl-4.6-trioxyphénanthrène), tandis que, dans les mêmes conditions, le dichlorure obtenu par Pschorr, en traitant l' α -méthylmorphiméthine par le perchlorure de phosphore, et la cétio-9 (ou 10)-dihydrométhylmorphiméthine conduisent au méthyl-3-diacétyl-(4.9) ou (4.10)-trioxyphénanthrène. De là résulte que, dans le dérivé bromé un atome de brome, au moins, doit être fixé sur la double liaison du noyau benzénique III, tandis que le second est placé à l'autre extrémité de la double liaison conjuguée, c'est-à-dire en 10. La formule à laquelle on arrive ainsi pour le dibromure est d'accord avec ce fait que, par ébullition de l'acétoxybromodihydro- α -méthylmorphiméthine avec l'acide acétique étendu, il y a élimination d'acide bromhydrique, l'hydrogène étant pris en 6, et formation d'une base soluble dans la soude et dont l'iodométhylate présente encore le caractère phénolique. — Si on chauffe l'acétoxybromodihydro- α -méthylmorphiméthine avec de l'anhydride acétique, il se forme un bromure d'ammonium résultant de la création d'une nouvelle chaîne. Il y aurait passage du brome sur l'azote, élimination d'acide acétique, puis acétylation de l'oxydryle 6, ce qui donnerait un bromométhylate d'acétylnorparathébaïne de constitution III. Si, en effet, la fermeture de la chaîne s'était faite par l'azote sur un carbone pontal, le bromure d'ammonium aurait la formule IV et, par dédoublement au moyen de l'anhydride acétique, il devrait donner le méthyl-3-diacétyl-(4.9) ou (4.10)-trioxyphénanthrène. Or, en réalité, on obtient, avec formation probable du composé intermédiaire V, le diacétylméthylthébaol (VI). — Si l'on opère en présence d'acétate de sodium, on obtient, au lieu du bromométhylate de la norparathébaïne, le sel d'une base tertiaire ayant la composition d'une acétoxy-acétylméthylmorphiméthine.

L'action de l'anhydride acétique sur l'acétyldibromodihydro- α -méthylmorphiméthine ne donne aucune base quaternaire, mais le bromhydrate d'une base tertiaire qui semble être une acétylbromométhylmorphiméthine, non identique avec celle qui se forme par

ébullition du bromhydrate de l'acétyldibromodihydro- α -méthylmorphiméthine avec de l'eau.



Bromhydrate de l'acétyldibromodihydro- α -méthylmorphiméthine. — Obtenue par action du brome sur l'acétyl- α -méthylmorphiméthine, en sol. chloroformique ou acétique. Cristaux fusibles vers 200° avec déc., très peu sol. dans l'eau froide, insol. dans le chlorof. et l'éther. La base libre s'isomérise par ébullition avec l'eau et donne le bromhydrate de l'acétylbromo- α -méthylmorphiméthine. Celui-ci, traité par la soude, donne la base libre sous forme d'une masse cornée. La saponification par le méthylate de sodium conduit à la bromo- α -méthylmorphiméthine dont l'iodométhylate est cristallisé. — Le dédoublement du bromhydrate de l'acétyldibromodihydro- α -méthylmorphiméthine par l'anhydride acétique donne un composé exempt de brome, sensible à l'action des carbonates alcalins, et qui cristallise en partie dans l'alcool méthylique sous forme de feuillets se ramollissant à 132° et ne fondant complètement qu'à 155°. Ce corps est un dérivé phénanthrénique.

Bromhydrate de l'acétylbromo-iso- α -méthylmorphiméthine. — Se forme en faisant bouillir pendant 10 min. le bromhydrate de l'acétyldibromodihydro- α -méthylmorphiméthine avec quatre fois son poids d'anhydride acétique. Cristallise dans l'eau en petites

aig. fondant à 235°. L'iodhydrate correspondant fond à 222°, et la base libre, facilement sol. dans l'éther, est colorée en rouge brun par l'acide sulfurique.

Pour préparer le bromométhylate de l'acétylnorparathébaine, on chauffe l'acétoxybromodihydro- α méthylmorphiméthine avec de l'anhydride acétique pendant au moins 24 heures au bain-marie. Cristallise de sa sol. aq. conc. en aiguilles qui se transforment en prismes sous l'influence du temps, f. à 231-233°; soluble sans coloration dans l'ac. sulfurique conc. Les alcalis étendus ne précipitent pas la solution aqueuse; concentrés, ils donnent un précipité constitué par le corps primitif, qui est par conséquent un sel quaternaire. L'iodométhylate correspondant au bromométhylate fond à 236°; traité par l'oxyde d'Ag, il donne un hydrate d'ammonium se transposant sous l'influence du temps ou par une courte ébullition en un acétate neutre, avec saponification du groupement acétyl 6. Par action consécutive de l'iodure de potassium, on obtient un précipité d'iodométhylate de norparathébaine f. à 220°. Celui-ci donne avec l'oxyde d'argent une solution à réaction alcaline persistante et dont l'évaporation fournit une base méthinique brunissant à l'air, peu sol. dans l'éther, assez sol. dans le chloroforme. Iodométhylate amorphe, à point de fusion peu élevé.

E.-E. BLAISE.

Sur un produit intermédiaire dans la formation de l'apomorphine ; L. ACH et H. STEINBOCK (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4281; 28.10.1907). — Ce produit, par suite de son isomérisie avec le chloromorphide, a reçu le nom de β -chloromorphide. Il se forme par action ménagée de l'acide chlorhydrique sur la morphine : on chauffe 300 gr. de morphine avec de l'acide chlorhydrique fumant, en tube scellé, à 65°, pendant 13 heures, et on obtient 182 gr. de β -chloromorphide. Cristallise dans l'éther en prismes f. à 188°. Facilement sol. dans l'alc. et aussi dans l'éther, lorsqu'il est récemment précipité. Les sels sont facilement sol. et seul le nitrate qui cristallise dans l'alc. en prismes, est caractéristique. Par une ébullition de plusieurs heures avec de l'eau, le β -chloromorphide se transforme en le chlorhydrate d'une base non halogénée, et, par chauffage au-dessus de 100° avec de l'acide chlorhydrique, il fournit de l'apomorphine.

Le β -chloromorphide se distingue de l'isomère α par sa propriété de donner un acide sulfonique quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré. Ce dérivé sulfoné $C^{17}H^{18}O^5NCIS$ cristallise en prismes renfermant une mol. d'eau; très peu sol. dans

les dissolvants organiques, sol. dans les alcalis et précipité de ses sol. alcalines même par l'acide acétique. La sol. aq. est neutre.

Par un chauffage de plusieurs heures avec de l'eau, à 140°, on obtient un acide sulfonique exempt de chlore, donnant avec l'anhydride acétique un dérivé acétylé cristallisant en aiguilles.

Iodométhylate du β -chloromorphide. — Cristallise facilement dans l'eau, fond vers 210° avec déc., très peu sol. dans l'éther acétique et l'acétone, plus sol. dans les alc. méthylique et éthylique.

Acétyl- β -chloromorphide. — Se forme par action de l'anhydride acétique bouillant sur la base; cristallise dans l'alc. en aig. f. à 163°. Chlorhydrate en prismes très sol. dans l'eau. Iodométhylate fondant vers 177° en se décomposant. E.-E. BLAISE.

Sur la morphine. Un nouveau chlorocodide; L. KNORR (en collab. avec H. HOERLEIN) (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4883; 7.12.1907). — D'après les auteurs, au cours de la formation de l'apomorphine, il y aurait passage d'un oxhydryle de la position 6 à la position 8. Dans le but d'approfondir le mécanisme de la réaction, ils ont repris l'étude du β -chloromorphide de Ach et Steinbock, qui constitue un produit intermédiaire de la transformation. La méthylation fournit un β -chlorocodide qui peut être également obtenu en partant du chlorocodide ordinaire, de la codéine ou de la pseudocodéine, par action de l'acide chlorhydrique. Le β -chlorocodide donne, comme le chlorocodide ordinaire, de la désoxycodéine par réduction. De là résulte que le β -chloromorphide et le β -chlorocodide doivent renfermer la même chaîne que la morphine, et que l'isomérisie entre les chloromorphides et chlorocodides doit être d'ordre stéréochimique, comme entre les morphines et les codéines.

L'hydrolyse du β -chlorocodide conduit à des produits différents de ceux qu'on obtient avec l'isomère α . Ce dernier donne, en effet, de la pseudocodéine, tandis que le premier fournit surtout de l'isocodéine, accompagnée d'allopseudocodéine. — Il a été reconnu, en outre, que l'allopseudocodéine est identique à la β -isocodéine de Lees, que la γ -isomorphine de Oppé est identique à la néo-isomorphine de Lees et que la base B de Lees et Tutin n'est autre que l'isocodéine.

Le β -chloromorphide n'est que légèrement lévogyre; $[\alpha]_D^{16} = -5^\circ$ (sol. chlorof.). Par méthylation au moyen du diazométhane, il se transforme à peu près quantitativement en β -chlorocodide. Cristal-

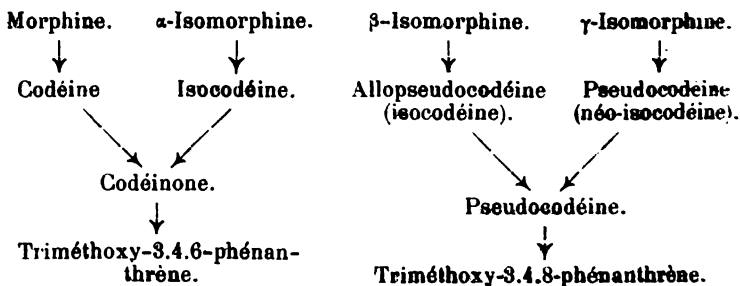
lise dans l'alc. en aig. et dans l'éther en feuillets fondant à 152-153°, $[\alpha]_D^{45} = -10^\circ$ (alc. abs.).

La codéine, la pseudocodéine et l' α -chlorocodide sont transformés en β -chlorocodide par un chauffage de 24 heures, à 60-70°, avec de l'acide chlorhydrique fumant, en tube scellé. — La poudre de zinc et l'alcool attaquent plus difficilement le β -chlorocodide que l'isomère α , mais la réduction donne la désoxycodéine dans les deux cas. — La saponification du β -chlorocodide par une ébullition de plusieurs heures avec de l'acide acétique étendu donne un produit brut tout à fait analogue à l'isocodéine brute. Mais il n'a pas été possible d'isoler l'isocodéine pure par cristallisation dans l'éther acétique. Il est probable qu'il s'agit d'une combinaison moléculaire d'isocodéine et de β -isocodéine (base A de Lees et Tutin). La séparation peut cependant être réalisée par transformation en oxalate acide, le sel de l'isocodéine cristallisant en feuillets fusibles à 285°.

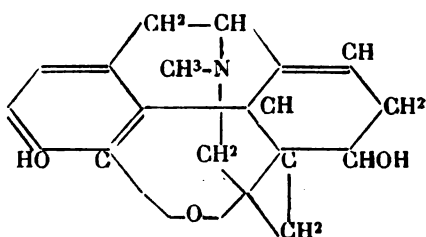
E.-E. BLAISE.

Sur la morphine. Relations entre l'isocodéine et la codéine: L. KNORR (en collab. avec H. HOERLEIN) (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4889; 7.12.1907). — L'allopseudocodéine et la pseudocodéine donnent, par oxydation, la même cétone : la pseudocodéinone. Il en résulte que ces deux corps constituent des isomères stéréochimiques différant entre eux par la position dans l'espace des groupements qui substituent l'atome de carbone 8. La même relation existe d'autre part entre la codéine et l'isocodéine; toutes deux donnent, en effet, par oxydation chromique de la codéinone. Cette dernière a été identifiée par transformation en oxime, feuillets se ramollissant à 140°, avec perte d'alcool de cristallisation, et fondant à 212°. L'isomérisie existant entre la codéine et l'isocodéine reposerait sur la position stérique des groupements qui substituent le carbone 6.

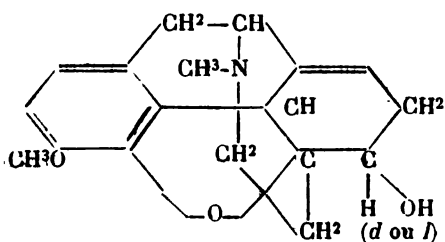
Les isomérisies existant entre les codéines et les morphines peuvent dès lors être mises en évidence de la manière suivante :



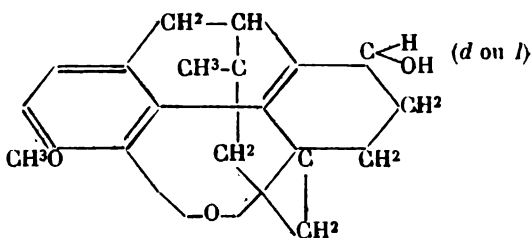
Les schémas suivants représentent : I, la morphine ; II, la codéine et l'isocodéine ; III, l'allopseudocodéine et la pseudocodéine ; IV, la codéinone, et V, la pseudocodéinone.



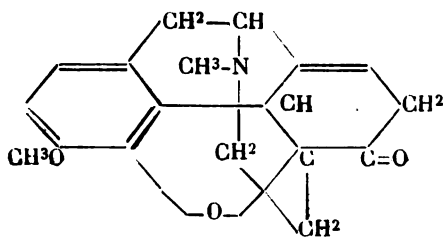
I.



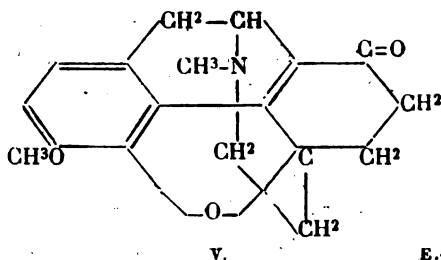
II.



III.



IV.



E.-E. BLAISE.

Sur la morphine ; L. KNORR (*D. ch. G.*, t. 41, p. 969 ; 11.4. 1908). — *Produits de l'hydrolyse de l' α - et du β -chlorocodide.* (En collab. avec H. Hœrlein). Les oxhydrides de la morphine et de la codéine peuvent être remplacés facilement par des atomes d'halogène, par action des dérivés halogénés du phosphore ou des acides. Réciproquement, dans les halomorphides et halocodides ainsi formés, l'halogène peut être remplacé aisément par l'oxhydride. Comme les oxhydrides alcooliques sont fixés dans la morphine et la codéine à un carbone asymétrique, il peut se produire au cours des substitutions des modifications stéréochimiques d'où résulte la production de plusieurs isomères. En fait, l'hydrolyse des chloromorphides et des chlorocodides conduit d'une manière générale à trois isomères. Dans un mémoire antérieur (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 4, p. 526) l'hydrolyse de l' α -chlorocodide avait donné surtout de la pseudocodéine, tandis que le β -chlorocodide avait fourni de l'iso- et de l'allopseudo- β -isocodéine. Ces recherches ont été reprises et les auteurs ont reconnu qu'en réalité, il se forme dans les deux cas trois isomères en proportions variables : l' α -chlorocodide donne 45 0/0 de pseudocodéine, 15 0/0 d'allopseudo-codéine, et 25 0/0 d'isocodéine. Avec le β -chlorocodide, on obtient 10 0/0 de la première base, 20 0/0 de la seconde et 55 0/0 de la troisième. Des recherches effectuées par Oppé sur l' α -chloromorphide ont conduit à des résultats analogues. Il est remarquable que dans aucun cas l'hydrolyse des dérivés halogénés de la morphine et de la codéine ne régénère ces bases elles-mêmes. Enfin, en traitant l' α -chlorocodide par les bases tertiaires, les auteurs ont réussi à le transformer en l'isomère- β .

Hydrolyse de l' α -chlorocodide. — On met en suspension 106 gr. de chlorocodide dans 500 cc. d'eau et on ajoute assez d'acide acétique pour obtenir une sol. complète ; on fait ensuite bouillir pendant 3 heures. La séparation des isomères peut être réalisée par les deux méthodes suivantes : 1°. On met les bases en liberté par

addition d'alcali, puis on épuise à l'éther ; le résidu est redissous dans 5 p. d'alc. à 90 0/0 et additionné de la quantité calculée d'ac. acét. et de KI. On abandonne pendant plusieurs heures dans une glacière et le précipité obtenu renferme presque toute l'allopseudocodéine en même temps qu'une forte proportion de la pseudocodéine, sous la forme d'iodhydrates. L'isocodéine reste dans les eaux mères. Les iodhydrates sont ensuite séparés par épuisement au moyen de l'alcool bouillant. L'isocodéine peut être purifiée le plus aisément par transformation en *oxalate acide* qui cristallise bien et qui est très peu sol. dans l'alc. 2°. On sépare d'abord la pseudocodéine sous la forme de chlorhydrate presque insol. dans l'alc., puis on met en liberté les autres bases par addition d'alcali. On les sépare ensuite comme précédemment après transformation en iodhydrates. Le chlorhydrate de pseudocodéine est purifié par cristallisation dans l'alc. étendu. On purifie de même l'isocodéine par cristallisation dans l'alc. ou l'éther acétique.

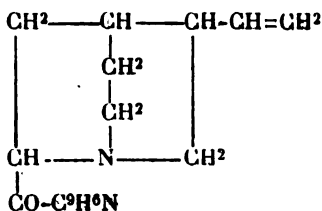
Hydrolyse du β -chlorocodide. — A été déterminée comme dans le cas précédent, mais le chauffage doit être prolongé beaucoup plus longtemps. L'isocodéine formant dans ce cas la majeure partie des bases, on l'a d'abord séparée sous forme d'oxalate acide. En même temps il se précipite un peu d'oxalate acide d'allopseudocodéine qu'on élimine par reprise à l'alcool à 90 0/0. Dans les eaux-mères, on sépare la pseudo- et l'allo-pseudocodéine par transformation en iodhydrates. L'oxalate acide de l'allopseudocodéine cristallise dans l'alc. étendu en prismes fondant vers 250° avec décomposition ; il est très peu sol. dans l'alc. E. E. BLAISE.

Produits de l'hydrolyse de l' α -chloromorphide ; A. OPPE
(*D. ch. G.*, t. 41, p. 975 ; 11.4.1908). — (Pour les considérations générales, voir l'extrait précédent). L'hydrolyse de l' α -chloromorphide donne trois produits : l' α - la β - et la γ -isomorphine, cette dernière, identique à la néo-isomorphine de Lees. Pour la préparation de l' α -chloromorphide, il y a avantage à traiter la morphine par un grand excès de PCl_3 , le mélange est alors plus liquide et la réaction terminée plus rapidement. Si, au lieu d'ajouter un excès de PCl_3 on cherche à diluer dans le chloroforme, il se forme des éthers phosphoreux. La réaction étant terminée, on décompose par la glace et l'on obtient 23 gr. de produit pour 30 gr. de morphine. Le produit pur se décompose vers 180-190° et fond en un liquide noir. Chauffé très rapidement, il fond vers 204°. $[\alpha]_D = -375^\circ$ (alc. méthylique). L'hydrolyse a été conduite de la

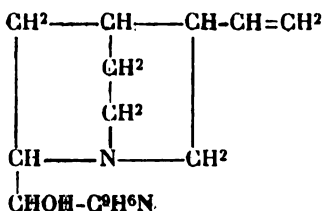
manière suivante : on fait bouillir un mélange de 80 gr. de chloromorphide, 600 cc. d'eau et 40 cc. d'ac. acét. pendant 3 h. 1/2 on évapore ensuite rapidement dans le vide à 50-60°. Il reste un liquide huileux qui, repris par l'alc. donne 53 gr. d'un mélange de chlorhydrates bruts. Dans les eaux mères qui se colorent rapidement restent des bases apomorphiniques. Les chlorhydrates bruts sont chauffés doucement avec une sol. de CO_3K^2 et les bases obtenues épuisées au moyen de l'acétone. Ce dissolvant permet de séparer l' α - et la γ -isomorphine, cette dernière étant la moins soluble. Quant à la β -isomorphine, elle se trouve dans la solution aqueuse du traitement des chlorhydrates par CO_3K^2 . L' α -isomorphine (8 gr.) cristallise en aig. fondant à 251-252° avec déc. : $[\alpha]_D^{15} = -167^\circ$ (sol. méthylalcoolique). Traitée par l'iodure de méthyle et le méthylate de sodium, elle donne l'*iodométhylate d'isocodéine* (déc. à 262°) que l'ébullition avec la soude transforme en γ -méthylmorphiméthine fusible à 167°. La β -isomorphine est extraite de la solution aqueuse par épuisements répétés au moyen de l'éther. La γ -isomorphine cristallise dans l'acétone et fond à 278° en se décomposant; très peu sol. dans l'alc. méthylique, peu sol. dans l'alc. et l'acétone, presque insol. dans les autres dissolvants. $[\alpha]_D^{15} = -94^\circ$ (alc. méthylique). *Chlorhydrate* en prismes déc. à 314°, très sol. dans l'eau, très peu sol. dans l'alc. $[\alpha]_D^{15} = -76^\circ$ (sol. aq.). Le bromhydrate se décompose à 298°; $[\alpha]_D^{15} = -71^\circ$ (sol. aq.). L'*iodométhylate de la γ -isomorphine* constitue une poudre crist. qui se décomp. à 298°; $[\alpha]_D = -50^\circ$ (sol. aq.). Par une ébullition d'une heure avec l'anhyd. acét. la γ -isomorphine donne un *dérivé acétylé* huileux dont l'*iodométhylate* cristallise en aig. se décomposant à 267°. Moyennement sol. dans l'eau, moins sol. dans l'alc. méthylique, peu sol. dans l'alc.; $[\alpha]_D^{15} = -24^\circ$ (sol. aq.). A titre de comparaison l'auteur a préparé la *diacétylmorphine* $[\alpha]_D = -166^\circ$ en sol. méthylalc.) et son *iodométhylate*. Celui-ci crist. en aig. fondant à 252° avec déc.; $[\alpha]_D^{15} = -107^\circ$ (sol. aq.). — Si l'on fait réagir le sulfate de méthyle sur la γ -isomorphine, en présence de méthylate de sodium on obtient la pseudocodéine, tandis que la méthylation par l'iodure de méthyle, dans les mêmes conditions conduit à l'*iodométhylate de la pseudocodéine*. Celui-ci crist. dans l'alc. méthylique ou l'eau en feuillets fondant à 278-279°. $[\alpha]_D^{15} = -50^\circ,6$ (sol. aq.). L'ébullition avec la soude le transforme en α -méthylmorphiméthine. $[\alpha]_D^{15} = -116^\circ$ (sol. alc.). *Chlorhydrate* cristallisant en cubes dans l'acétone, f. à 150°; $[\alpha]_D^{15} = -148^\circ$ (sol. aq.). *Iodométhylate* f. à 198° (déc.).

E. E. BLAISE.

Sur les alcaloïdes du quinquina; P. RABE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3655; 28.9.1907). — L'oxydation chromique de la cinchonine donne, comme on sait, de l'acide cinchoninique et du méroquinène. L'auteur a réussi à obtenir un produit d'oxydation intermédiaire. Celui-ci a pour formule $C^{19}H^{20}ON^2$ et constitue probablement une cétone répondant à la constitution I. Si ce fait se vérifie, la cinchonine devra être considérée comme un alcool secondaire (II).



I.



II.

L'oxydation s'effectue au moyen de l'acide chromique en présence d'acide acétique ou, mieux, d'acide sulfurique à 33 0/0. La température doit être maintenue entre 30 et 35°; on neutralise ensuite par le carbonate de soude, on verse dans la soude à 25 0/0 et on épuise à l'éther. Cristallise dans l'alc. à 50 0/0 en prismes légèrement jaunes, fondant à 126-127°. $[\alpha]_D^{20} = +68.8$ (sol. alc.; $c = 3,311$). Facilement sol. dans l'alc., l'éther, le chlorof., le benzène; peu sol. dans la ligroïne, presque insol. dans l'eau. Base forte, bleuissant le tournesol, peu sol. dans les lessives alcalines avec coloration jaune d'or. Les sol. alcalines abandonnent la base, soit par saturation au moyen de l'anhydride carbonique, soit par épuisement à l'éther. La base est plus sensible que la cinchonine à l'action du brome. Chlorhydrate en aig. blanches f. à 245-247°. très sol. dans l'eau. Mono-iodométhylate, cristallise dans l'alc. ou l'eau et fond à 232-233°. L'oxydation chromique de la base donne de l'acide cinchoninique et du méroquinène. — Avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, on obtient une oxime, mais celle-ci n'a pu encore être obtenue à l'état pur.

E.-E. BLAISE.

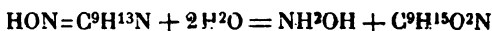
Sur les alcaloïdes du quinquina. Constitution de la cinchonine; P. RABE (*D. ch. G.*, t. 41, p. 62; 18.1.1908). — L'auteur a décrit antérieurement (voy. le mém. précéd.) un produit d'oxydation de la cinchonine. Il en a reconnu depuis la nature cétonique et le nomme cinchoninone. Ce corps possède un caractère amphotère de base et d'acide et présente la tautomérie céto-énolique. Il

donne une oxime et aussi un dérivé benzoylé. Dans celui-ci, l'acide n'est pas fixé à l'azote, mais à l'oxygène, car, dans la transformation en cinchoninone, les deux atomes d'azote tertiaires restent inattaqués. — La cinchoninone étant transformable, au moins partiellement en cinchonine par réduction, les conclusions que l'on peut tirer de ses produits de dédoublement sont applicables à la cinchonine. L'acide azoteux dédouble la cinchoninone d'après l'équation suivante :

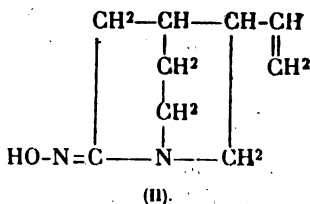
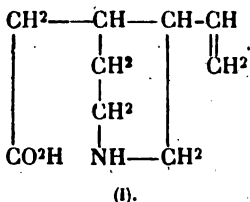


donnant, d'une part de l'acide cinchoninique et, d'autre part une oxime.

On en peut conclure que, dans la cinchoninone, le carbonyle est voisin d'un carbone tertiaire $\text{-CO-CH} < \rightarrow \text{CO}^2\text{H} + >\text{C}=\text{N-OH}$. L'oxime, dédoublée par hydrolyse, donne de l'hydroxylamine et du méroquinène :



Cette oxime répondrait au schéma II et constituerait, par conséquent une amidoxime : l' α' -oximino- β -vinylquinuclidine (nomenclature de Koenigs).



Ces faits viennent à l'appui des formules proposées par l'auteur pour la cinchonine et la cinchoninone (*loc. cit.*).

Cinchoninone-oxime. — Préparée en sol. fortement alcaline. Poudre amorphe, légèrement jaune, qui fond mal vers 105-110°. L'iodométhylate se précipite d'abord huileux, par addition d'éther à sa solution méthylalcoolique, puis se transforme, par agitation avec de l'éther en une poudre amorphe jaune se ramollissant à 135° et se décomposant vers 145-150°. Facilement sol. dans les alcalis étendus et précipitable de ces solutions par l'anhydride carbonique. Un excès de gaz redissout le précipité. — Le dérivé benzoylé énolique de la cinchoninone s'obtient par action du chlorure de benzoyle sur la cétone, en présence de benzène. Cristallise dans la ligroïne en aig. blanches, f. à 181°. Facilement

saponifiable par les dissolvants oxhydrysés, neutre au tournesol. Le monochlorhydrate est fortement hydrolysé par l'eau. Avec l'iodure de méthyle, en sol. alc., il y a élimination du groupement benzoyle et formation de l'*iodométhylate de la cinchoninone*. Mais on peut obtenir l'*iodométhylate du dér. benzoylé de la cinchoninone* en benzoylant par la méthode de Schotten-Baumann l'iodométhylate de la cinchoninone. Poudre rougeâtre qui, par cristallisation dans l'alcool, se dédouble en benzoate d'éthyle et iodométhylate de cinchoninone.

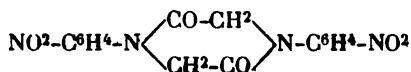
La cinchoninone est fortement attaquée par les divers réducteurs acides et alcalins. L'auteur a pu obtenir une petite quantité de cinchonine en effectuant la réduction au moyen du sodium et de l'alcool absolu ou de l'acide acétique et de la tournure de fer.

Le dédoublement de la cinchoninone a été réalisé au moyen du nitrite d'amyle et de l'éthylate de sodium. On obtient ainsi l'acide cinchoninique avec un rendement de 88 0/0 et l'oximino-vinylquinclidine avec un rendement de 75 0/0. Le dérivé oximiné cristallise dans un mélange d'éther et de ligroïne en aig. blanches, et dans l'éther acétique en prismes fondant à 146-147°. Très sol. dans l'eau, l'alc. et le benzène, assez sol. dans l'éther et l'éther acétique, peu sol. dans la ligroïne, entraînable par la vapeur d'eau, sublimable au-dessous de son point de fusion, ne réduisant pas la liq. de Fehling. L'*iodométhylate* cristallise dans l'alc. méthylique et fond à 224° en se décomposant; soluble dans les alcalis et précipitable de ces solutions par CO_2 . — Le dédoublement du dérivé oximiné a été effectué par action de l'acide chlorhydrique étendu et de l'azotite de sodium, à l'ébullition. On évapore à sec et éthérifie au moyen de l'alcool et de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi l'éther éthylique du méroquinène.

E. E. BLAISE.

Sur les dinitro- et les diamino-diphényl- α - γ -diacipipérazines; E. DEUTSCH (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 350-363; 12.10.1907). — La *m*-nitraniline, additionnée d'une sol. aq. d'acétate de Na et d'un peu de CO_3Na^2 , se condense avec l'ac. monochloracétique en donnant, comme on l'a montré pour les dér. *o* et *p*., le *m*-nitrophénylglycine $\text{NO}^2.\text{C}_6\text{H}^4.\text{NH}.\text{CH}^2\text{CO}^2\text{H}$, prismes jaunes f. à 156°; l'éther éthylique, formé aussi en chauffant le monochloracétate d'éthyle avec la *m*-nitraniline en sol. alcool., f. à 84°. La chloracétyl-*m*-nitraniline $\text{NO}^2.\text{C}_6\text{H}^4.\text{NH}.\text{COCH}^2\text{Cl}$, obtenue déjà par Cramer et Johnson (*Amer. J.*, t. 25, p. 490) par l'action du chlorure de chloracétyle, est en crist. jaunâtres, fus. à 116°. Le *m*-nitrophénylglycine, chauffée pendant 5 heures à 160-

170°, se se transforme en *di-m.-nitrodiphényl-α-γ-diacipipérazine*



poudre jaune, sol. dans l'ac. acétique, f. à 157°. La chloracétyl-*m.*-nitraniline fournit ce même comp. quand on la chauffe à 170°, mais en présence de KOH ou de CO³Na³ elle ne donne que de la *m.*-nitraniline; traitée par l'eau elle est vraisemblablement transformée en *m.*-nitranilide de l'ac. glycolique. Traitée par le chlorure de chloracétyle, en sol. benzénique, le *m.*-nitrophénylglycine n'est que partiellement transformée en chloracétyl-*m.*-nitrophénylglycine et l'on n'a pas pu isoler ce comp. La réduction (Sn + HCl) de la pipérazine précédente fournit la *di-m.-diaminodiphényl-α-γ-diacipipérazine*, se colorant à l'air (*chlorhydrate* en crist. incol.).

A la *p.*-nitraniline, correspond de même une *chloracétyl-p.-nitraniline* f. à 152°, qui est saponifiée par KOH, CO³Na³ ou l'acétate de Na en *p.*-nitraniline; chauffée pendant 2 heures à 170° elle se transforme en *di-p.-nitrodiphényl-α-γ-diacipipérazine*, poudre jaune f. à 147° qui fournit par réduction la *di-p.-diaminodiphényl-α-γ-diacipipérazine*.

F. MARCH.

Sur un nouveau solvant de quelques matières albuminoïdes; I. OSTROMYSSLENSKY (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 267-268; 12.9. 1907). — Les albumoses et les peptones se dissolvent très facilement dans la formamide, ou dans l'acétamide fondue, tandis que les albumines mêmes (albumine d'œuf, de sérum, etc.) demeurent insol.; les sol. conc. obtenues avec la formamide sont épaisses et peu mobiles; elles deviennent brun rougeâtre avec le temps, mais jouissent de la propriété de pouvoir être facilement filtrées.

F. MARCH.

CHIMIE GÉNÉRALE

Indestructibilité de la matière et absence de relations exactes entre les poids atomiques ; D. F. COMSTOCK (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 683-688 ; 5.1908). — Admettant la théorie électrique de la matière, la masse est seulement déterminée par la quantité d'énergie électromagnétique que la matière contient et est proportionnelle à cette quantité. L'énergie en ergs qui relie un gramme à sa masse est égale aux trois quarts du carré de la vitesse de la lumière, ou en nombres ronds, à 20 millions de chevaux-heures, ou bien à l'énergie correspondant au travail de 1000 chevaux pendant deux ans.

La propriété principale de la matière, celle qui nous donne une définition quantitative, autrement dit son inertie ou sa masse, est une propriété de l'énergie emmagasinée ; la loi de conservation de la masse n'est qu'approchée, et elle est en réalité un corollaire de la loi de conservation de l'énergie. Ainsi, toute perte d'énergie doit correspondre à une diminution de masse ; et puisque le poids est proportionnel à la masse, il en ressort que la gravitation doit être considérée comme agissant entre des quantités d'énergie confinée et non entre des masses.

O. BOUDOUARD.

Etudes sur l'affinité chimique (II) ; J. N. BRONSTED (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 645-685 ; 28.9.1906). — Suite d'un mémoire déjà signalé (*Bull. Soc. Ch.*, 4^e série, t. 4, p. 385). L'auteur complète les considérations théoriques qui y ont été exposées, en donnant une théorie complète de l'affinité dans le cas des réactions non limitées. Il indique, pour la détermination de la courbe des chaleurs de réaction, une méthode de compensation calorimétrique, analogue à celle de Steinwehr (*Bull. Soc. Ch.* (3), t. 26, p. 16), et l'applique à la mesure des chaleurs de dissolution de KBr et NaCl ; il détermine ensuite, par voie électrométrique, l'affinité de dissolution du chlorure de plomb (qui présente un maximum, à une température variable avec la concentration), et celle du chlorure de potassium. Il calcule enfin, au moyen de mesures de solubilité, l'affinité de fusion du salol en solution alcoolique et du sucre en solution dans l'alcool isobutylique.

M. VÈZES.

Sur un cas particulièrement simple de réaction progressive: E. ABEL (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 558-564; 7.9.1906). — Mémoire théorique. M. VÈZES.

Sur la dissolution des métaux (III); T. ERICSON-AURÉN et Wilh. PALMAER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 689-702; 28.9.1906). — Suite de mémoires déjà signalés (*Bull. Soc. Ch.* (3), t. 28, p. 217 et t. 34, p. 836) et réponse aux objections faites par Brunner (*Bull. Soc. Ch.*, (3), t. 36, p. 1019), à la théorie émise dans ces mémoires. M. VÈZES.

Sur la polymérisation des liquides; Petru BOGDAN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 349-357; 11.12.1906). — Les écarts que fournit la théorie de van der Waals avec l'expérience s'expliquent qualitativement par l'hypothèse de la polymérisation des liquides. Les liquides sont tous plus ou moins polymérisés, même au voisinage du point critique. Les méthodes proposées pour la mesure de la polymérisation des liquides (Eötvös, Ramsay, Guye, etc.) ne sont pas susceptibles d'en donner la valeur exacte, mais seulement l'ordre de grandeur. M. VÈZES.

Etude des solutions de quelques sels ayant une viscosité négative ; F. H. GETMANN (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 721-737; 5.1908). — Sels étudiés : chlorure, bromure et iodure d'ammonium, nitrate d'ammonium et iodure de rubidium. Les viscosités ont été mesurées par la méthode de Poiseuille-Ostwald. Le phénomène a été étudié en fonction de la température et de la conductibilité. On trouvera au mémoire original de nombreux résultats numériques qui semblent confirmer la théorie de l'auteur : le phénomène de viscosité négative est due à une tendance des cations à diminuer la viscosité du dissolvant, tandis que les anions et les molécules non dissociés tendent à l'augmenter. Les différences dans le degré de dissociation à différentes températures ne suffisent pas à expliquer la grande viscosité négative observée aux basses températures ; il est probable qu'aux basses températures, il se forme des molécules complexes qui, grâce à leur grand volume et leur petite surface, tendent à diminuer la viscosité. O. BOUQUARD.

La relation de Winkler entre le frottement interne et l'absorption gazeuse ; M. TRAUTZ et H. HENNING (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 251-254; 20.11.1906). — La relation de proportionnalité, établie par Winkler, (*Bull. Soc. Ch.*, 4^e série, t. 4, p. 395), entre

la variation du coefficient de solubilité d'un gaz avec la température et la variation du frottement interne du dissolvant, n'est qu'approchée, comme le montrent les calculs des auteurs relatifs aux solutions aqueuses des gaz H^2 , N^2 , CO , O^2 , NO , H^2S , H^2N .

M. VÈZES.

Cinétique des réactions consécutives du premier ordre; Adam RAKOWSKI (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 321-340; 11.12.1906). — Mémoire purement théorique. M. VÈZES.

Vitesse de formation de l'acide bromhydrique à partir des éléments; Max BODENSTEIN et S. C. LIND (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 168-192; 20.11.1906). — La synthèse de HBr s'effectue entre 200° et 300° d'une façon non limitée et avec une vitesse mesurable; mais cette vitesse, n'est pas, comme on pourrait le prévoir, celle d'une réaction du second ordre : elle est bien proportionnelle à la concentration de l'hydrogène, mais elle l'est à la racine carrée de la concentration du brome, et en outre, elle diminue à mesure qu'augmente la dose de HBr formé; c'est donc un cas d'autocatalyse négative. Il s'explique par une action de HBr sur Br , qui ne se manifeste pas avec certains autres corps (CCl^4 , H^2O , air) mais qui se retrouve, plus vive encore, dans le cas de l'iode; ce n'est pas une action chimique, comme par exemple la formation d'un produit d'addition de la forme HBr^x ; ce n'est pas non plus une action physique simple, et l'on ne peut faire à son sujet que des hypothèses jusqu'à présent très incertaines. M. VÈZES.

Le frottement interne des mélanges liquides ; Albert Ernest DUNSTAN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 370-380; 31.7.1906). — Suite des travaux déjà analysés : *Bull. Soc. Ch.* (3), t. 36, p. 579 et 1015. M. VÈZES.

La miscibilité limitée des liquides (Système diphénylamine-acide carbonique); E. H. BUCHNER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 257-318; 31.7.1906). — Etude très complète, au point de vue théorique comme au point de vue expérimental, des phénomènes d'équilibre auxquels donnent lieu les mélanges de diphénylamine et d'acide carbonique. L'auteur a déterminé en particulier les courbes le long desquelles peuvent coexister trois phases en équilibre, deux couches liquides et l'un des composants à l'état solide.

M. VÈZES.

Contribution à l'étude des influences de solubilité; Robert RIEDEL (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 243-253; 17.7.1906). — L'auteur étudie le coefficient de partage de l'aniline entre le toluène et l'eau, et trouve des nombres variables avec le rapport de l'aniline au toluène, ce qu'il explique par la polymérisation de l'aniline dans le toluène, et l'établissement d'un état d'équilibre, dans ce dissolvant, entre les molécules simples et doubles d'aniline. L'addition d'électrolytes [$\text{Ba}(\text{OH})^2$, $\text{Sr}(\text{OH})^2$, $\text{Ca}(\text{OH})^2$, BO^3K , SO^4K^2] modifie cet état d'équilibre; l'influence de ces corps sur la solubilité de l'aniline varie proportionnellement à l'influence de l'aniline sur la solubilité de ces corps.

M. VÈZES.

Notice sur les travaux de M. H. C. Jones sur les hydrates en solution aqueuse; Wilhelm BILTZ (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 463-464; 17.8.1906). — Voir *Bull. Soc. Ch.* (4), t. 4, p. 395.

M. VÈZES.

La part de M. Biltz dans la théorie actuelle des hydrates; Harry C. JONES (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 244-250; 20.11.1906). — Réponse à la note ci-dessus.

M. VÈZES.

Acide borique, alcool amylique et eau, contribution à la théorie chimique des solutions; Paul MUELLER et R. ABEGG (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 513-532; 8.1.1907). — Les solutions aqueuses d'alcool amylique contiennent un hydrate qui est vraisemblablement un trihydrate. Par addition d'acide borique, on obtient en outre une combinaison contenant 2 mol. d'alcool pour une d'acide. La solubilité de l'acide borique dans les mélanges en diverses proportions de divers alcools et d'eau donne lieu à un minimum très net, qui varie régulièrement quand on passe d'un alcool au suivant. Les alcools incomplètement miscibles à l'eau donnent avec elle deux couches liquides, dont les concentrations ont des coefficients de température de signe contraire.

M. VÈZES.

Influence des électrolytes forts sur les phénomènes de partage; Harry MEDFORTH DAWSON (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 605-611; 7.9.1906). — L'auteur résume les résultats de ses mesures antérieures (1901) sur l'influence de divers sels sur le partage du gaz NH_3 entre l'eau et le chloroforme, et de l'iode entre le sulfure de carbone et l'eau. La comparaison, à ce point de vue, de divers sels de potassium montre que ces sels se rangent suivant

l'ordre donné par Levin (*Bull. Soc. Ch.*, 4^e série, t. 4, p. 396) comme résumant les influences de solubilité. M. VÈZES.

Études sur les indicateurs ; Eduard SALM (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 471-501 ; 21.12.1906). — La mesure de la force d'un acide, c'est-à-dire de sa constante de dissociation, peut se faire par voie colorimétrique, en utilisant les changements de teinte que présentent les indicateurs acidimétriques ou alcalimétriques dans des solutions contenant des ions H à diverses concentrations. Pour appliquer cette méthode, l'auteur compose 17 solutions étalons, allant de 2-norm. H (6,034-norm. HCl) à $5 \cdot 10^{-15}$ norm. H = 2-norm. OH (6,8-norm. KOH), et dans lesquelles la concentration des ions H varie comme les puissances décroissantes de 10 ; il étalonne ces solutions au moyen de mesures électrométriques, et examine les teintes que prennent, dans ces solutions, un très grand nombre (45) d'indicateurs colorés. Le tableau qui résume les résultats ainsi obtenus montre que, à chacun des degrés de l'échelle ainsi définie, correspond au moins un indicateur donnant, pour ce degré, un virage net ; une comparaison au colorimètre permet d'apprécier le 10^e de division, c.-à-d. le 170^e de l'échelle totale. L'auteur détermine d'autre part, par une voie analogue, la sensibilité de quelques indicateurs vis-à-vis des acides : l'alizarine et l'acide rosolique manifestent une sensibilité particulièrement grande. M. VÈZES.

Sur la constante de dissociation des acides faibles ; Edmond BAUER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 215-222 ; 17.7.1906). — L'auteur applique au cas de l'acide azoteux la méthode de mesure imaginée par Nernst et déjà employée par Sand (*Bull. Soc. Ch.* (3), t. 36, p. 165) dans le cas de l'acide hypochloreux. Il trouve, pour la constante de dissociation de l'acide azoteux à 25°, la valeur $6,5 \times 10^4$. Il détermine aussi la conductibilité des solutions de KNO³ sous diverses dilutions, à la température de 18°.

M. VÈZES.

Sur la dissociation de la vapeur d'eau (I) ; H. v. WARTENBERG (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 513-533 ; 7.9.1906). — L'auteur applique la méthode de Lœwenstein (*Bull. Soc. Ch.*, 4^e série, t. 4, p. 389), à la mesure de dissociation de l'eau entre 1600 et 2000° ; voir dans l'original la description (avec figure) de l'appareil employé. Il trouve ainsi, pour la proportion volumétrique de vapeur d'eau dissociée, les valeurs 1,18 0/0 à 1882°, et 1,77 0/0 à 1984°.

M. VÈZES.

Sur la dissociation de la vapeur d'eau (II); W. NERNST et H. v. WARTENBERG (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 534-547; 7.9.1906). — Mesures effectuées au moyen d'une sorte de tube chaud-froid de forme spéciale (voir la figure). Les auteurs trouvent, pour la proportion volumétrique d'eau dissociée, les valeurs 0,0078 à 1124°, 0,0189 à 1207°, 0,0340 à 1288°. L'application des équations de la thermodynamique permet d'en déduire, pour la force électromotrice de la pile à gaz tonnant, la valeur

$$E = 1,232 - 0,00085(t-17)$$

exacte à quelques millivolts près.

M. VÈZES.

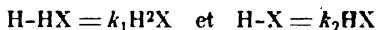
Sur la dissociation du gaz carbonique; W. NERNST et H. v. WARTENBERG (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 548-557; 7.9.1906). — L'application des mêmes méthodes donne, pour le dédoublement de CO_2 en $\text{CO} + \text{O}$ sous l'action de la chaleur, les nombres suivants : 0,00414 à 1300°, environ 0.015 à 1400°, environ 0,030 à 1478°.

M. VÈZES.

Sur les dissociations endothermiques et exothermiques; J.-J. van LAAR; (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 633-639; 8.1.1907). — Mémoire théorique.

M. VÈZES.

Deux nouvelles méthodes pour déterminer les constantes d'ionisation secondaires des acides bibasiques; H. N. Mc COY (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 688-694; 5.1908). — L'ionisation d'un acide bibasique XH_2 a lieu en deux fois :



où k_1 et k_2 sont les constantes d'ionisation.

Mémoire d'ordre théorique, les mesures expérimentales faisant l'objet du mémoire suivant.

O. BOUDOUARD.

Constantes d'ionisation du deuxième ion hydrogène des acides bibasiques; E. E. CHANDLER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 694-713; 5.1908). — Le travail comprend la détermination des coefficients de partage, des constantes d'équilibre et des conductibilités des solutions salines. Un grand nombre d'acides ont été étudiés : oxalique, malonique, succinique, pimélique, glutarique, subérique, azélaïque, sébacique, phthaliques, camphorique, itaconique, maléique, fumarique, bromosucciniques. On trouvera au mémoire original de nombreux résultats numériques.

O. BOUDOUARD.

Les constantes d'affinité des électrolytes amphotères ; I. Dérivés méthylés de l'acide p.-aminobenzoïque et du glyco-colle ; John JOHNSTON (*Zeit. physik. ch.*, t. 57, p. 557-573 ; 8.1.1907). — L'auteur étudie l'influence qu'exerce l'addition de groupes méthyle à des acides aminés sur leur constante d'acidité ou de basicité ; il étudie aussi la façon dont ces acides se transforment en éthers méthyliques. Il emploie dans ce but, tantôt la méthode de Walker et Wood (catalyse de l'acétate de méthyle), tantôt celle de Löwenherz (basée sur des mesures de solubilité), tantôt celle de Shields (par l'hydrolyse). Il applique ces méthodes aux dérivés de substitution méthylés, soit dans le groupe COOH, soit dans le groupe NH² de l'acide p.-aminobenzoïque et du glyco-colle.

M. VÈZES.

Les constantes d'affinité des électrolytes amphotères ; II. Dérivés méthyliques des acides o- et m.-aminobenzoïques ; Alexander-Charles CUMMING (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 574-599 ; 8.1.1907). — Etude analogue à la précédente, des dérivés méthylés, soit dans le groupe COOH, soit dans le groupe NH², de l'acide anthranilique et de l'acide m.-aminobenzoïque.

M. VÈZES.

Les constantes d'affinité des électrolytes amphotères ; III. Acides aminés méthylés ; James WALKER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 600-610 ; 8.1.1907). — L'auteur, discutant les résultats des deux mémoires précédents, admet que l'équilibre, dans les solutions de bases organiques, résulte d'une hydratation qui met en liberté des ions OH, et par suite, dépend de l'hydratation et de la dissociation. Ces deux facteurs influent sur la constante de basicité, tandis que le dernier seul exerce une influence sensible sur la constante d'acidité. Les substitutions qui accroissent la force d'un acide diminuent celle d'une base, et inversement. Dans le cas des électrolytes amphotères, qui sont à la fois acide et base, les phénomènes sont plus compliqués, parce qu'il peut se produire une saturation interne qui affaiblit à la fois l'acide et la base. La position du groupe substituant exerce aussi une influence sur la valeur des constantes d'affinité.

M. VÈZES.

Remarques sur la théorie des électrolytes amphotères ; James WALKER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 575-576 ; 7.9.1906). — Mémoire théorique.

M. VÈZES.

Remarques sur les pseudo-acides et les électrolytes amphotères ; A. HANTZSCH (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 57-64 ; 17.4.1906). — Discussion avec Lundén (*Bull. Soc. Ch.*, 4^e série, t. 4, p. 407) sur la nature des électrolytes amphotères et des pseudo-acides.

M. VÈZES.

Energie libre du chlorure de nickel ; M. D. THOMPSON et M. W. SAGE (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 714-721 ; 5.1908). — Elle a été déterminée par la mesure de la force électromotrice de la pile



et la mesure des tensions de vapeur des solutions saturées dans les systèmes $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O} - \text{NiCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, et $\text{NiCl}_2, 2\text{H}_2\text{O} - \text{NiCl}_2$. L'énergie libre et l'énergie totale de NiCl_2 sont sensiblement égales.

O. BORDOUARD.

Contribution à l'étude électrochimique des combinaisons oxygénées de l'iode ; Erich BRUNNER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 321-347 ; 31.7.1906). — Une solution acide d'iode dans l'iodure de potassium, assez diluée pour ne pas donner de dépôt d'iode à l'anode, donne lieu à deux courants-limites anodiques : l'un correspond à l'appauvrissement en iodure et à l'oxydation de l'iode, l'autre à l'appauvrissement en iodure et iode avec oxydation de l'acide hypo-iodeux. En solution alcaline, on observe deux courants-limites cathodiques ; l'un correspond à l'appauvrissement en hypo-iodite avec réduction à l'état d'iodure, l'autre à l'appauvrissement en hypo-iodite et iodate avec réduction à l'état d'iodure. D'après la forme de la courbe des tensions, l'iodate paraît être réduit d'abord à l'état d'iodite. On observe, en outre, un courant-limite anodique, correspondant à l'oxydation de l'iodure, qui passe à l'état d'hypo-iodite. Ces résultats ont été utilisés pour l'étude cinétique de la transformation de l'hypo-iodite en iodate, et l'on a pu confirmer ainsi que cette réaction est bimoléculaire.

M. VÈZES.

Sur une méthode de mesure exacte des nombres de transport ; R. B. DENISON et B. D. STEELE (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 110-127 ; 23.10.1906). — Description, avec figures, d'un appareil nouveau pour la mesure des nombres de transport, et application au cas d'un grand nombre d'électrolytes.

M. VÈZES.

Sur la conductibilité de certains sels dans des dissolvants mixtes : eau et alcools méthylique, éthylique et propylique ; Harry C. JONES, Charles F. LINDSAY et Charles G. CARROLL

(*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 129-178; 17.7.1906). — Les auteurs mesurent, par la méthode classique de Kohlrausch, aux températures de 0° et 25°, et sous les dilutions de 64, 128, 256, 512 et 1024 litres par molécule, la conductibilité de divers sels (KI, NH_4Br , SrI_2 , LiNO_3 , NaI, CaN^2O^6) dans des mélanges en diverses proportions d'eau et d'alcool méthylique, éthylique ou propylique, et de ces alcools entre eux. Ils constatent ainsi que le phénomène observé par Zelinsky et Krapivin (*Zeit. physik. Ch.*, t. 21, p. 35; 1896) — existence d'un minimum de conductibilité quand on fait varier les proportions relatives des deux constituants du mélange dissolvant — se retrouve, non seulement pour les mélanges d'eau et d'alcool méthylique, mais encore pour ceux d'eau et d'alcool éthylique, à la température de 0° (il disparaît à 25°). On n'observe pas de minimum dans les mélanges d'alcool méthylique et éthylique, mais la conductibilité d'une solution d'un sel dans un mélange à 50 0/0 de ces alcools est inférieure à la moyenne de celles des solutions du même sel dans les deux alcools purs, à la même concentration. — La dissociation (déduite de la conductibilité) de KI, NaI, KBr, dans l'alcool méthylique à 50 0/0 d'eau est plus grande que dans l'eau, à dilution égale. — L'explication donnée par Jones et Lindsay du minimum signalé plus haut ne paraît pas d'accord avec les faits : il est plus vraisemblable que la cause en est surtout dans la variation de fluidité résultant du mélange des deux constituants.

M. VÈZES.

Sur la conductibilité et le frottement interne des solutions de certains sels dans des dissolvants mixtes : eau, alcools méthylique et éthylique, acétone (I) ; Harry C. JONES, Eugène C. BINGHAM et Leroi Mc MASTER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 193-213; 20.11.1906). — Les auteurs mesurent la fluidité de mélanges en diverses proportions d'acétone avec l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et l'eau, ainsi que des solutions de nitrate de calcium dans ces mélanges. Ils mesurent, par le procédé déjà signalé dans le mémoire analysé ci-dessus, la conductibilité des solutions diversement concentrées de LiNO_3 , KI, CaN^2O^6 dans ces mélanges. Dans les mélanges d'acétone et d'eau, on observe, pour chacun de ces sels, un minimum de conductibilité correspondant à une certaine teneur en acétone du dissolvant mixte. Ce minimum paraît en relation étroite avec le minimum de fluidité auquel donnent lieu les mêmes mélanges ; il varie néanmoins d'une façon sensible avec le sel considéré. Les mélanges d'acétone avec l'un ou l'autre des deux alcools étudiés donnent pour la fluidité des

nombres concordant avec ceux que l'on peut calculer par la règle des mélanges : la courbe des fluidités est donc une droite. On peut en conclure que, dans les limites des recherches faites par les auteurs, l'acétone et les alcools précités ne forment pas par leur mélange d'agréats plus complexes que ceux qui préexistaient avant le mélange. La conductibilité de KI dans ces mélanges est aussi représentable par une droite, et se trouve encore, par conséquent, en rapport étroit avec la fluidité ; mais, dans le cas des nitrates de Li et Ca, on obtient ce résultat très inattendu, que la conductibilité passe par un maximum quand on fait varier la teneur en acétone du mélange dissolvant. Ce résultat peut s'expliquer soit par un accroissement de dissociation, donnant un plus grand nombre d'ions, soit par une diminution des distances pouvant exister entre les ions dans la solution. Diverses raisons font pencher les auteurs vers la seconde de ces deux explications.

M. VÈZES.

Sur la conductibilité et le frottement interne des solutions de certains sels dans les dissolvants mixtes : eau, alcools méthylique et éthylique, acétone (II) ; Harry C. JONES. Eugène C. BINGHAM et Leroi Mc MASTER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 257-320 ; 11.12.1906). — Les auteurs appliquent les mêmes méthodes que ci-dessus à l'étude de quelques nouveaux sels (LiBr, CoCl²) dans les mêmes dissolvants mixtes, et observent, comme plus haut, des minima dans le cas des mélanges d'eau et d'alcools, des maxima dans le cas des mélanges d'acétone et d'alcools. La mesure des coefficients de température de la fluidité et de la conductibilité donne des nombres du même ordre de grandeur ; mais les solutions de CoCl² dans des dissolvants contenant de l'acétone donnent lieu, dans certains cas, à des coefficients de température négatifs. Il est possible d'observer dans ce cas, en faisant varier convenablement la teneur en sel de la solution, une concentration pour laquelle le coefficient de température passe par zéro : ce coefficient croît en effet avec la dilution, et cette loi, déjà connue pour les solutions aqueuses, s'étend ainsi aux solutions non aqueuses — à celles tout au moins dont l'étude a été faite dans ce travail.

M. VÈZES.

La conductibilité électrique des solutions dans l'iode liquide ; Gilbert Newton LEWIS et Plumer WHEELER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 179-192 ; 17.7.1906). — Les auteurs mesurent, aux températures de 120, 140 et 160°, la conductibilité élec-

trique de solutions diversement concentrées d'iodeure de potassium dans l'iode liquide, dans lequel il est très soluble. Ces solutions sont aussi conductrices que des solutions aqueuses. Leur conductibilité moléculaire croît linéairement avec la concentration, passe par un maximum pour une concentration déterminée (environ 5 de KI dans 100 d'iode), puis va en diminuant quand la concentration dépasse cette valeur. Le coefficient de température est négatif pour les grandes dilutions; quand la concentration croît, il passe par zéro et devient positif. Enfin, les auteurs considèrent comme vraisemblable que l'iode pur ait, par lui-même, une certaine conductibilité électrique; mais leurs expériences n'élucident pas définitivement cette dernière question.

M. VÈZES.

Sur la conductibilité des mélanges d'électrolytes (III); F. BARMWATER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 225-235; 17.7.1906). — Suite des mémoires déjà signalés (*Bull. Soc. Chim.* (3), t. 34, p. 899). L'auteur étudie le cas des mélanges d'acides organiques avec leurs sels (acides acétique, propionique, glycolique, butyrique, et leurs sels de K, Na, Ba). Comme on pouvait le prévoir, la présence d'un sel influe considérablement sur le degré de dissociation de l'acide correspondant. Au contraire, l'addition d'un acide influe très peu sur le degré de dissociation de ses sels, et cette influence décroît quand la dilution augmente.

M. VÈZES.

Conductibilité électrique des mélanges de brome et d'éther; W. PLOTNIKOW (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 502-506; 21.12.1906). — Les solutions de brome dans l'éther sont peu conductrices. Au contraire, les solutions d'éther (ou plutôt de bromure d'éther) dans le brome possèdent une conductibilité notable, peu inférieure à celle des solutions salines aqueuses concentrées. La conductibilité spécifique de ces solutions croît d'abord rapidement avec la concentration, passe par un maximum correspondant à peu près au mélange $(C^2H_5)^2O + 7Br$, et diminue ensuite. La concentration augmentant, le mélange se sépare en deux couches, l'une riche en brome et très conductrice, l'autre riche en éther et peu conductrice.

M. VÈZES.

Sur l'état de certains corps au point critique; Morris W. TRAVERS et Francis L. USHER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 365-381; 11.12.1906). — Mémoire de physique pure.

M. VÈZES.

Sur un abaissement anormal de la température de transformation dans les cristaux mixtes; H. E. BOEKE (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 686-688; 28.9.1906). — L'addition de petites quantités de Na^2SO^4 à du Na^2MoO^4 abaisse d'une façon extrêmement rapide (de 431° à 248° pour une addition de 1 0/0) le point de transformation de la forme γ en la forme δ de ce dernier sel: l'abaissement moléculaire (relatif à l'addition de 1 mol. de Na^2SO^4 à 99. mol. de Na^2MoO^4) est de 600° environ, tandis que sa valeur calculée au moyen de la formule de van t'Hoff à partir de la chaleur de transformation correspondante (3330 cal., à 20 0/0 près) devrait être de $2^\circ,98$ seulement, soit 200 fois plus faible.

M. VÈZES.

Substances susceptibles de trois états liquides, un isotrope et deux cristallins; O. LEHMANN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 750-766; 28.9.1906). — Description des phénomènes très curieux que présentent divers sels de cholestérine et de phytostérine (caprate, oléate, caproate, formiate, caprylate, valérate, isovalérate, isobutyrate, propionate, etc.) et leurs mélanges avec le para-azoxyphénétol.

M. VÈZES.

Nouveaux phénomènes accompagnant la fusion et la cristallisation; D. VORLAENDER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 357-364; 11.12.1906). — Etude des phénomènes très curieux d'anisotropie à l'état liquide que présentent certaines substances organiques: les unes (p.-anisylidène-anisidine, p. ex.) ne sont anisotropes qu'à l'état surfondu, de sorte que l'on peut passer, en évitant la surfusion, de l'état de solide cristallisé à l'état de liquide isotrope: d'autres présentent normalement, sans phénomènes de surfusion, la série d'états: solide crist. — liquide anisotrope — liquide isotrope, avec deux points de transformation séparant ces trois états: d'autres enfin (p.-azoxybromocinnamate d'éthyle) présentent la série d'états encore plus compliquée: solide crist. — liquide anisotrope clair — liquide anisotrope foncé — liquide isotrope, avec trois points de transformation séparant ces quatre états. Des reproductions photographiques des apparences observées entre nicols croisés ou parallèles complètent cet exposé. M. VÈZES.

La pression dans la couche capillaire, parallèlement à sa surface; G. BAKKER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 95-104; 17.4.1906). — Mémoire théorique.

M. VÈZES.

Pression osmotique des solutions concentrées et lois des solutions parfaites ; G. N. LEWIS (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 668-683 ; 5.1908). — Modifiant légèrement la loi de Raoult, l'auteur appelle solution parfaite celle qui obéit à la nouvelle loi ainsi énoncée : à pression et température constantes, l'activité du dissolvant dans une solution parfaite est proportionnelle à sa fraction moléculaire

$$\xi = \xi_0 N$$

ξ est l'activité du dissolvant dans la solution, ξ_0 l'activité du dissolvant pur, N la fraction moléculaire ou le nombre de molécules du dissolvant dans une molécule de dissolvant et de corps dissous. Cette loi a été vérifiée pour des solutions contenant de 0 à 100 0/0 de corps dissous.

L'auteur déduit ensuite une relation entre la pression osmotique et la concentration d'une solution parfaite, et calcule les pressions osmotiques jusqu'à 1000 atm. Comparativement aux solutions diluées, les pressions calculées sont identiques à celles données par l'équation de van't Hoff, modifiée par Morse et Frazer ; mais pour les fortes concentrations, il y a un écart très grand entre les deux équations.

O. BOUDOUARD.

Note sur l'expérience du cryophore ; A. P. SAUNDERS (*Chemistry*, t. 12, n° 4, p. 279-282 ; 4.1908). — Discussion de l'expérience de Wollaston au point de vue des conditions finales d'équilibre, dans certains cas particuliers. Les lois qui déterminent les cas possibles d'équilibre vrai, une boule de l'appareil contenant de la glace, l'autre de l'eau, sont très simples : aucun équilibre n'est possible avec une différence de tension de vapeur, car l'eau passe d'une boule à l'autre ; aucun équilibre n'est possible avec une différence de température, car la chaleur passe d'une boule à l'autre.

O. BOUDOUARD.

Sur les tensions de vapeur ; Ph. A. GUYE (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 461-462 ; 17.8.1906). — Discussion relative au mémoire de H. v. Jüptner déjà cité (*Bull. Soc. Ch.* (4), t. 4, p. 400).

M. VÈZES.

Sur la vaporisation des corps solides à la température ordinaire (II) ; C. ZENGHELIS (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 90-109 ; 23.10.1906). — Suite du mémoire déjà signalé (*Bull. Soc. Ch.* (3), t. 36, p. 996). Etude, au point de vue de leur volatilité à froid (manifestée par l'attaque d'une mince feuille d'argent placée

à 2 ou 3 cm. au-dessus) de divers métaux et métalloïdes, d'un grand nombre d'oxydes, de peroxydes, d'hydroxydes, de sulfures, d'haloïdes, de nitrates, de carbonates, de sulfates, de phosphates, chlorates, chromates, etc. Dans la plupart des cas, l'attaque se produit, au bout d'un temps variant de quelques jours à plusieurs mois.

M. VÈZES.

Sur le calcul des densités de vapeur des substances dissociées; Otto BRILL (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 721-738; 12.2.1907). — L'auteur montre comment une formule de Nernst, déduite par cet auteur de considérations thermodynamiques, rend compte des mesures faites par divers auteurs sur la variation de densités de vapeur de NO^2 , $\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$, HCO^2H , $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{HBr}$, Br^2 , I^2 , PCl^5 , $(\text{CH}^3)^2\text{OHCl}$.

M. VÈZES.

Un nouveau point fixe en thermométrie, le point de transformation du bromure de sodium; Théodor W. RICHARDS et Roger C. WELLS (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 348-361; 31.7.1906). — La transformation de $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en NaBr s'effectue, si le sel est bien pur, à la température constante de 50° , 674 (du thermomètre à hydrogène international). On trouvera dans le mémoire original le détail des précautions à prendre pour pouvoir employer ce point de transformation comme point fixe thermométrique.

M. VÈZES.

Nouvelle méthode pour l'étalonnage des thermomètres au-dessous de zéro; Théodor W. RICHARDS et Frédérick G. JACKSON (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 362-364; 31.7.1906). — Cette méthode consiste à mesurer le point de congélation d'une solution chlorhydrique de concentration connue (déterminée acidimétriquement ou par précipitation à l'état de AgCl), et à comparer le point trouvé avec la courbe, déterminée par les auteurs, qui relie ce point à la concentration.

M. VÈZES.

Sur la correction de rayonnement dans les mesures calorimétriques; A. SCHUKAREW (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 453; 17.8.1906). — Mémoire de physique pure.

M. VÈZES.

Etude ébullioscopique des acides aliphatiques à densité de vapeur anormale; Ernst BECKMANN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 129-146; 20.11.1906). — Etude ébullioscopique de divers composés organiques en solution dans les acides formique, acé-

lique, propionique, butyrique, en vue de déterminer la constante ébullioscopique de ces dissolvants. Malgré l'anomalie de leur densité de vapeur, les constantes ainsi mesurées concordent suffisamment avec celles que l'on calcule, par la formule d'Arrhénius, à partir de la chaleur de vaporisation des mêmes dissolvants.

M. VÈZES.

De l'élévation anormale du point d'ébullition d'une solution étendue, est-il permis de déduire l'état moléculaire du dissolvant ? J.-J. van LAAR (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 742-744; 12.2.1907). — L'auteur aboutit à une conclusion négative. M. VÈZES.

Polarisation galvanique d'une cathode mercurielle ; Gilbert Newton LEWIS et Richard Fay JACKSON (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 193-211; 17.7.1906). — Les auteurs étudient, au moyen d'un appareil spécialement construit dans ce but (voir la figure dans l'original), la polarisation d'une cathode mercurielle dans l'électrolyse de l'eau acidulée. La courbe de polarisation, poursuivie jusqu'à 0,7 volt, est régulière et ne manifeste aucune discontinuité. La relation

$$E = A \log I + B$$

où A et B sont des constantes, résume exactement les résultats des mesures faites. La forme de cette relation ne permet pas d'expliquer la polarisation par la lenteur de la diffusion des ions H vers l'électrode, ni par la lenteur du dégagement de l'hydrogène sur l'électrode; on est conduit à l'attribuer à une réaction intermédiaire.

M. VÈZES.

Théorie des forces électromotrices dans les systèmes à plusieurs phases et dans les systèmes non-aqueux à une seule phase ; E. ABEL (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 612-623; 7.9.1906). — Mémoire théorique.

M. VÈZES.

Sur les réactions entre les acides et le méthylorange ; V. H. VELEY (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 147-167; 20.11.1906). — L'auteur étudie colorimétriquement, par comparaison avec une colonne de hauteur variable d'une solution de méthylorange, les teintes que présente la même solution additionnée de quantités variables de divers acides. La relation ainsi déterminée entre la dose d'acide et la hauteur de la colonne étalon est linéaire pour les acides qui suivent la loi de dilution d'Ostwald; pour les autres, elle correspond à une parabole, ou à une droite qui ne

passé point par l'axe des coordonnées. La façon dont varie, d'un acide à l'autre, l'inclinaison de cette courbe, correspond à la série des constantes d'affinité d'Ostwald; cependant, pour certains acides bibasiques, pour lesquels Ostwald a observé, lorsque la dilution augmente, une certaine variation de la constante d'affinité, la variation analogue de l'inclinaison de la courbe ne se produit que lorsque la concentration augmente : dans les deux cas, la variation s'explique par la différence d'acidité des deux groupes carboxyle.

M. VÈZES.

Contribution à l'étude de la cinétique des réactions photochimiques (I) : influence retardatrice de l'oxygène sur les chlorurations photochimiques, et sa relation avec l'induction, la déduction et l'activation photochimiques ; Robert LUTHER et Emanuel GOLDBERG (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 43-56 ; 17.4. 1906). — L'oxygène retarde d'une façon sensible toutes les réactions photochimiques du chlore qui ont été, jusqu'à présent, étudiées à ce point de vue : on le savait déjà pour la chloruration photochimique de H et de CO ; il en est de même pour celle de C^6H^6 , $C^6H^5.CH^3$, $C^6H^5.C^2H^5$, $CH^3.CO^2H$. Cette action retardatrice semble donc accompagner toutes les chlorurations photochimiques. L'oxygène paraît jouer aussi un rôle dans l'action qu'exerce le chlore, à la lumière, sur les « accepteurs » de chlore (la vapeur d'eau p. ex.). L'« induction » des chlorurations photochimiques est vraisemblablement causée par la présence d'oxygène : la vitesse de réaction entre le chlore et son accepteur est d'autant plus grande que la concentration en oxygène est plus faible. La « déduction » d'un mélange gazeux préalablement induit est vraisemblablement causée par l'arrivée d'oxygène (action de Cl sur H^2O , diffusion de couches gazeuses éloignées, rentrées d'air par les bouchons ou les robinets, etc.). Enfin l'« activation » du chlore humide par éclairage préalable paraît devoir s'expliquer aussi par la présence de traces d'oxygène et la fixation progressive de ce gaz sous l'influence de la lumière. — Un mélange de benzène et de chlore, même lorsqu'il est à peu près exempt d'oxygène, ne réagit pas dans l'obscurité. L'indication que l'on trouve dans les traités relativement à la formation de $C^6H^6Cl^6$ par l'action de Cl sur C^6H^6 au soleil ou à l'ébullition, n'est pas tout à fait exacte : la présence de lumière est toujours nécessaire ; mais l'ébullition du benzène, en chassant l'air dissous, élève assez la sensibilité photochimique de la réaction, pour que la lumière ordinaire du laboratoire suffise à la rendre possible. La lumière ne devient inutile qu'en présence

d'alcali. Au cours de ces recherches, les auteurs ont eu à mesurer la solubilité de l'oxygène dans le benzène, définie par le rapport $\frac{O \text{ (benzène)}}{O \text{ (gazeux)}}$: ils ont ainsi trouvé 0,185 à 25°. M. VÈZES.

Electrochimie de la lumière (I) ; W. D. BANCROFT (*Chemistry*, t. 12, n° 4, p. 209-278 ; 4.1908). — Important mémoire divisé en trois parties (historique, action de la lumière sur les sels, oxydation des composés organiques) qui se termine par les conclusions suivantes.

Les rayons qui sont seuls absorbés peuvent produire une action chimique, et l'action d'un rayon de lumière est analogue à celle d'une pile voltaïque (Grotthuss). Même avec des substances très sensibles à la lumière, tous les rayons absorbés ne sont pas nécessairement actifs. La présence d'un dépolariseur augmente ou rend possible l'action de la lumière, et cette action est réductrice ou oxydante suivant la nature du dépolariseur.

Lorsque deux substances réagissent sous l'influence de la lumière, la détermination des rayons actifs montrera quelle est la matière activée par la lumière et la matière agissant comme dépolariseur. Dans beaucoup de cas d'oxydation par l'oxygène, ce gaz agit comme dépolariseur ; dans l'action du chlore sur l'argent, du brome sur le toluène, c'est l'halogène qui est rendu actif par la lumière.

La théorie de Grotthuss explique l'action de la lumière sur les sels. O. BOUDOUARD.

Formation de complexes, hydratation et couleur ; Gilbert Newton LEWIS (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 223-224 ; 17.7.1906). — L'étude du changement de couleur (du rouge au bleu), que manifestent les solutions de chlorure de cobalt par l'addition d'un autre chlorure, montre que la couleur de ces solutions dépend de deux variables, la concentration des ions chlore et celle de l'eau.

M. VÈZES.

Remarques sur le travail de M. Chr. WINTHER « Sur la théorie du pouvoir rotatoire » ; T. S. PATTERSON (*Zeit. physik. Ch.* t. 56, p. 366-369 ; 31.7.1906). — Discussion théorique. Voir le mémoire de Winther, *Bull. Soc. Ch.* (4), t. 4, p. 415.

M. VÈZES.

Sur le principe de la superposition optique ; M. A. ROSA-NOFF (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 565-574 ; 7.9.1906). — Critique

des travaux de Guye et Gautier (*Bull. Soc. Ch.* (3), t. 11, p. 1176, 1894 ; et t. 13, p. 457, 1895).

M. VÈZES.

Les changements de grandeur et de sens du pouvoir rotatoire : I. Les molybdomalates et tungstomalates complexes. Hermann GROSSMANN et Heinz POTTER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 577-604 ; 7.9.1906). — Les auteurs se sont proposé d'expliquer les particularités que manifestent les mesures classiques de Gernez (*C. R.* t. 109, p. 151 et 769 ; t. 110, p. 529 et 1365 ; t. 111, p. 792) sur l'influence qu'exercent les molybdates et tungstates neutres sur le pouvoir rotatoire de l'acide malique. Ils constatent, dans ce but, l'existence de molybdo- et tungstobimalates, composés complexes aussi actifs que les tartrates, aussi peu sensibles aux variations de concentration et de température ; de molybdo- et tungstomalates, de formule $C^4H^4O^8R.MoO^2OR$ et $C^4H^4O^8R.TuO^2OR$, plus sensibles à ces variations (sauf les composés molybdiques pour les variations de concentration). Enfin l'acide malique forme avec un excès (plus de 1 mol.) de molybdate ou de tungstate alcalin des complexes tantôt dextrogyres, tantôt lévogyres, très sensibles aux variations de concentration et de température, dédoublables par dilution (surtout les composés molybdiques) en sels de la série précédente et excès de molybdate ou tungstate alcalin. Il est vraisemblable qu'il se forme, en solutions concentrées, d'autres produits d'addition, plus instables encore, et de rotations variées, qui expliquent les maxima, les minima et les changements de sens fréquemment observés pour le pouvoir rotatoire de ces solutions.

M. VÈZES.

Les changements de grandeur et de sens du pouvoir rotatoire ; II. Étude des sels du type de l'émétique ; Hermann GROSSMANN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 533-556 ; 8.1.1907). — L'auteur étudie de même les complexes que forment les acides tartrique et malique avec les oxydes de l'antimoine, du bore et de l'arsenic. Les tartrates, qui sont du type $M(RO)C^4H^4O^6$, ont une stabilité qui va en décroissant de Sb à As ; l'addition d'alcali produit une inversion dans le cas de l'émétique, une forte dépression dans le cas du composé borique, enfin un dédoublement complet en tartrate neutre et arsénite alcalin, dans le cas du composé arsenical. Les acides antimonio-, boro- et arséniotartriques sont fortement hydrolysés par dilution, ce qui accroît la rotation du premier et diminue celle des deux autres. Leur stabilité vis-à-vis des acides et des alcalis est comparable à celle de leurs sels. L'addition d'alcaline

produit d'inversion que dans le cas du composé antimonique. — Avec l'acide malique, la tendance à la formation de complexes contenant Sb, B ou As, est beaucoup plus faible ; il n'y a d'inversion que dans le cas de Sb et en liqueur acide. Les acides et les bases dédoublent facilement tous ces complexes. Enfin l'addition de sels d'aluminium, en liqueur acide, accroît notablement la rotation gauche de l'acide malique.

M. VÈZES.

Sur la théorie de la polarisation rotatoire (II) ; Chr. WINTHER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 703-718 ; 28.9.1906). — Applications de la théorie exposée dans un mémoire précédent (*Bull. Soc. Ch.*, 4^e série, t. 4, p. 415) à un grand nombre d'exemples, qui en montrent la généralité et la justesse.

M. VÈZES.

Sur le principe de la superposition optique, II ; M. A. ROSA-NOFF (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 739-741 ; 12.2.1907). — L'auteur met en évidence sur un exemple, celui des amyvaléryltartrates alcooliques, l'inexactitude du principe de la superposition optique.

M. VÈZES.

Rotation optique des alcools dans le térébenthène ; C. H. HERTY (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 863-867 ; 5.1908). — On observe des variations très nombreuses dans les résultats, tantôt positifs, tantôt négatifs, de telle sorte qu'aucune conclusion n'est possible.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE MINÉRALE

Oxydation de l'hydrogène par l'acide sulfurique ; Jaroslav MILBAUER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 649-684 ; 12.2.1907). — L'auteur étudie, au point de vue analytique et physicochimique, l'oxydation de l'hydrogène par l'acide sulfurique, donnant de l'eau et du gaz sulfureux. A froid (de 17° à 25°), l'hydrogène insuffisamment purifié donne lieu à un dégagement sensible de SO² ; il n'en est plus de même avec l'hydrogène pur, soit qu'on le prépare par électrolyse, soit qu'on le purifie par la liqueur de Fehling ou les sels de plomb en liqueur alcaline, et par lavage à l'acide chromosulfurique. Le gaz ainsi purifié est donc propre à être employé en analyse. A chaud, au contraire, l'oxydation se produit : à 174°,

et sous pression constante, elle est mono-moléculaire (en présence d'un excès de SO^*H^2). Une légère addition d'eau ne diminue pas sensiblement sa vitesse, cette influence de l'eau est constante quand la concentration de l'acide varie entre 91 et 97 0/0 d'acide réel. Sa vitesse est accélérée par divers catalyseurs (métaux du groupe du platine, sélénium, or, sulfates solubles, oxydes d'antimoine, tantale et arsenic); au contraire, une catalyse négative est produite par les oxydes de vanadium, molybdène, tungstène, les sulfates insolubles, la silice, etc. Les sulfates alcalins sont sans action sensible; le brome donne des résultats discordants. La concentration du catalyseur n'influe que jusqu'à une certaine limite; la lumière et l'ionisation paraissent être sans influence.

M. VÈZES.

Sur le soufre amorphe. IV. Nouvelles recherches sur les deux formes du soufre liquide, envisagées comme isomères dynamiques; Alexander SMITH et C.-M. CARSON (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 685-717; 12.2.1907). — Suite des travaux déjà signalés (*Bull. Soc. Chim.* (3), t. 32, p. 15; 4^e série, t. 2, p. 335 et t. 4, p. 423). Les auteurs établissent que les deux formes liquides du soufre précédemment délinies, S_λ et S_μ , sont deux isomères dynamiques (ou hylotropes), dont la transformation réciproque peut être entravée par la présence de certains catalyseurs. Tels sont les oxydes du soufre, notamment SO^2 , formés par l'action de l'air. En faisant passer dans le soufre fondu un courant de NH^3 , on élimine ces catalyseurs et l'on parvient rapidement à l'état d'équilibre. L'ébullition, un chauffage prolongé et une cristallisation conduisent plus ou moins bien au même résultat. L'iode donne lieu à un déplacement de l'équilibre vers les fortes teneurs en S_μ . L'ensemble des observations faites, dont nous ne résumons ici que les principales, a permis aux auteurs de tracer le diagramme des points de congélation du soufre fondu en fonction de leur teneur en S_μ .

M. VÈZES.

Homogénéité du tellure; V. LENHER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 741-747; 5.1908). — Etude critique des travaux entrepris dans le but de savoir si le tellure est ou n'est pas un élément simple; le tellure, en effet, est une exception dans la classification périodique de Mendeleeff, son poids atomique étant supérieur à celui de l'iode. Depuis 38 ans, la question est à l'étude, et en définitive, le tellure, par ses propriétés chimiques, se range très nettement avec le soufre et le sélénium dans le même groupe.

O. BOUDOUARD.

Action de divers chlorures anhydres sur le tellure et l'acide tellureux ; V. LENHER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 737-741 ; 5.1908). — Les chlorures de soufre, de thionyle et de sulfuryle donnent du bichlorure ou le tétrachlorure de tellure ; l'oxychlorure de phosphore et le pentachlorure d'antimoine forment des sels doubles.

O. BOUDOUARD.

Absorption d'azote et d'hydrogène par les solutions aqueuses ; G. HUFNER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 611-625 ; 8.1.1907). — L'addition à l'eau de substances solubles diminue la solubilité de l'azote : la diminution est la même pour des additions équimoléculaires de glucose, de lévulose, d'arabinose, d'alanine, de glycocolle ; mais cette loi ne s'applique plus à l'érythrite, à l'urée, à l'acétamide, pour lesquels c'est la quantité absolue de corps dissous, et non sa quantité moléculaire qui régit l'abaissement de solubilité. Il en est à peu près de même pour la solubilité de l'hydrogène.

M. VÈZES.

L'action réciproque des sulfates de potassium et de sodium ; J. H. VAN'T HOFF et H. BARSCHALL (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 212-214 ; 17.7.1906). — Il résulte des analyses des auteurs que la glaserite, qui, depuis les travaux de Retgers (*Zeit. physik. Ch.*, t. 5, p. 205 ; 1890) est envisagée comme un sel double de formule $K^3Na(SO_4)^3$, ne serait en réalité que le terme le plus riche en K^2SO_4 d'une série de mélanges isomorphes de K^2SO_4 et Na^2SO_4 .

M. VÈZES.

Solution des métaux dans les dissolvants non-métalliques ; formation de composés entre les métaux et l'ammoniaque ; C. A. KRAUS (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 653-668 ; 5.1908). — Par application de la loi des phases, l'auteur établit la non-existence des composés $NaNH_3$, KNH_3 et $LiNH_3$. Le calcium donne un composé solide $Ca(NH_3)_6$; les propriétés optiques de ce corps semblent identiques à celles de sa solution saturée dans l'ammoniaque ; le composé et sa solution possèdent une conductibilité électrique.

L'auteur a déterminé les tensions de vapeur des solutions saturées de lithium et de $Ca(NH_3)_6$ dans l'ammoniaque, ainsi que la tension de dissociation du composé solide. Les chaleurs de formation à partir du métal et de l'ammoniac gazeux, par gramme-molécule d'ammoniac, sont 8700 calories pour la solution de lithium, 10230 pour la solution du composé calcique, 5460 pour le

composé lui-même. La constitution de $\text{Ca}(\text{NH}_3)^6$ est également discutée.

O. BOUDOUARD.

Solubilité des sels alcalino-terreux oxyhalogénés : I. Sels de baryum ; Max TRAUTZ et Arnold ANSCHUTZ (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 236-242 ; 17.7.1906). — Détermination des courbes de solubilité, jusque vers 100°, des chlorate, bromate, iodate de baryum. Elles sont très régulières.

M. VÈZES.

Sur les spectres d'absorption des terres rares ; Abraham LANGLET (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 624-644 ; 7.9.1906). — Les spectres d'absorption des différents sels d'une même terre rare, pris sous forme de solutions aqueuses assez diluées pour que ces sels soient en majeure partie dissociés en leurs ions, sont, sous la même épaisseur optique, identiques. Ces spectres sont donc des spectres d'ions. La loi de Beer s'applique bien aux solutions diluées de ces sels, mais non à leurs solutions concentrées. En solution concentrée, les sels d'acides différents donnent des spectres différents, qui deviennent identiques par dilution. Toutes les influences susceptibles d'atténuer la dissociation électrolytique ont pour effet de rendre plus différents les spectres fournis par les sels d'acides différents. Les solutions contenant les métaux rares à l'état d'ions complexes ou de molécules complexes ont des spectres très différents.

M. VÈZES.

Entrainement des oxalates solubles par les oxalates des terres rares ; G. P. BAXTER et H. W. DAUDT (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 563-572 ; 4.1908). — L'entraînement augmente avec la concentration de l'oxalate alcalin au moment de la précipitation ; il est moindre avec le sel de sodium qu'avec les sels de potassium et d'ammonium ; avec le sel de sodium, les précipités ne sont en général que légèrement souillés, même en solution neutre. L'entraînement est plus grand à température élevée qu'à basse température. En effectuant la précipitation en présence d'une quantité d'un acide fort beaucoup plus grande que celle équivalant à l'oxalate alcalin, on peut éviter l'entraînement dans beaucoup de cas. Il est bon de se placer dans de telles conditions et d'opérer en solution diluée froide si l'on veut obtenir un précipité aussi pur que possible d'un oxalate de terre rare.

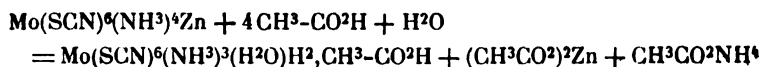
O. BOUDOUARD.

Terres yttriques (I) ; V. LENHER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 572-577 ; 4.1908). — L'auteur utilise le fractionnement des suc-

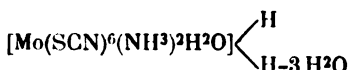
cinates sur des terres provenant du traitement de la samarskite ; le fractionnement est suivi par la détermination des poids atomiques et l'examen des spectres d'absorption. O. BOUDOUARD.

Combinaison du molybdène tétravalent ; J. SAND et J. MAAS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4504-4513 ; 1907). — Quand on réduit par électrolyse une solution sulfocyanique de MoO_3 , et qu'on la traite ensuite par l'ammoniaque, le liquide précipite. Si, après filtration, on l'additionne de ZnCl_2 ammoniacal, il abandonne un sel de Zn, en longues aig. jaunes, ayant pour formule $[\text{Mo}(\text{SCN})^6(\text{NH}_3^4)\text{Zn}]$.

Traité par l'ac. acétique, ce sel est décomposé d'après l'équation suivante ; il est transformé en un sulfocyanate cristallisable et exempt de zinc :



Le sulfocyanate type de cette série



a été obtenu par l'auteur directement, en réduisant par électrolyse et dans certaines conditions de milieu indiquées en détail, un mélange de molybdate, de sulfocyanate d'ammonium et de HCl. On peut encore remplacer NH_3 par l'éthylène-diamine et obtenir un sel basique jaune et cristallisé $[\text{Mo}(\text{SCN})^6 \text{ en}^3. \text{H}_2\text{O}]\text{H}^2. \text{en}^3$.

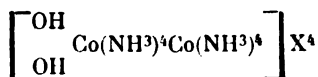
La tétravalence du molybdène dans tous ces sels jaunes a été déterminée en mesurant le degré d'oxydation du sel de zinc à l'aide du permanganate.

H. COPAUX.

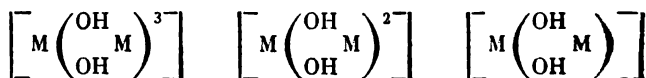
Sels hexasulfocyno-molybdiques ; J. MAAS et J. SAND (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1500-1514 ; 1908). — Voir l'original.

H. COPAUX.

Constitution des sels minéraux basiques et des sels complexes de même structure ; A. WERNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4441-4449 ; 1907). — L'auteur a montré dans ses dernières publications que certaines combinaisons dihydroxylées des métalamines peuvent entrer tout entières dans la constitution de corps plus complexes. Ainsi, de $\left[\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Co}(\text{NH}_3)^4 \right] \text{X}$, l'on passe à



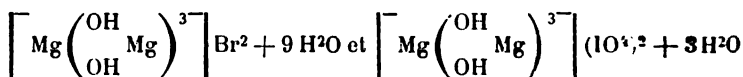
Si nous appliquons aux dihydroxydes métalliques exempts d'ammoniac les notions acquises sur ceux qui contiennent de l'ammoniac, nous pourrions concevoir trois sortes de radicaux complexes correspondant aux séries hexoliques, tétroliques et dioliques :



Ainsi se rattacheront aux sels hexoliques de nombreux sels minéraux basiques et les sels complexes dérivés de ces mêmes sels basiques.

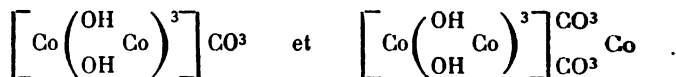
A. Sels hexoliques.

1° Sels hexoliques à quatre atomes métalliques semblables. A cette série appartiennent les sels basiques cristallisés de calcium, tels que $\left[Ca \begin{pmatrix} OH & \\ & Ca \end{pmatrix}^3 \right] Cl^2 + 13 H_2O$, ceux de magnésium,



le carbonate basique de zinc $\left[Zn \begin{pmatrix} OH & \\ & Zn \end{pmatrix}^3 \right] CO_3^3 Zn$, l'atacamite

$\left[Cu \begin{pmatrix} OH & \\ & Cu \end{pmatrix}^3 \right] Cl^2$ et les nombreux sels analogues : bromure, nitrate, sulfate, nitrite, chlorate, periodate, hyposulfite, et aussi les deux carbonates basiques, l'un rose, l'autre bleu, obtenus en traitant le nitrate de cobalt par la calcite ou par l'aragonite.



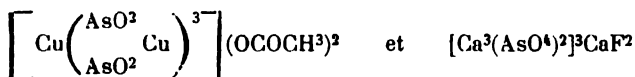
2° Sels hexoliques à deux atomes métalliques différents. On peut se représenter les sels hexoliques comme des sels $[M(OH)_6]X^2$, où les 6 molécules de H_2O sont remplacées par 3 molécules de $M(OH)_2$ ou comme des sels MX^2 , sur lesquels un dihydroxyde trimoléculaire s'est fixé en donnant : $M^2(OH)_4M \begin{pmatrix} OH & \\ & OH \end{pmatrix} MX^2$.

Si le dihydroxyde trimoléculaire est particulièrement stable, comme on l'observe dans le cas du cuivre, il pourra s'adjoindre des sels métalliques en donnant des corps du type $[M(OH)_6^3]M'X^2$. En fait, tous les composés cuivriques décrits par Mailhe obéissent à cette formule générale.

B. Sels complexes, dérivés des sels hexoliques.

Remplaçons l'hydrogène des sels hexoliques par un radical acide R, nous aurons des sels complexes $[M(\overset{RO}{\underset{RO}{M}})^3]X^3$, où 3 molécules d'un sel M : $\overset{OR}{\underset{OR}{M}}$ accompliront la fonction du dihydroxyde métallique des sels hexoliques.

Les corps de la famille du vert de Schweinfurth et les nombreuses apatites phosphatées, arsénées ou vanadiées rentrent dans ce moule ; exemple

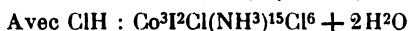
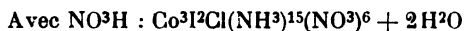
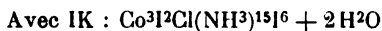


H. COPAUX.

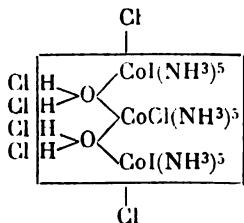
Cobaltipentamines à noyaux multiples ; J. SAND et G. BCK-MANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4497-4504 ; 1907). — Le bioxyde d'azote réagit sur les liqueurs ammoniacales des sels de Co, en donnant deux espèces de combinaisons : les unes, noires, décomposables par l'eau, les autres, rouges et non décomposables par l'eau. Les unes renferment le métal à l'état bivalent ; les autres le renferment à l'état trivalent.

Les premières combinaisons sont très réagissantes et l'on étudie dans ce mémoire les produits qu'elles donnent par addition d'une liqueur alcoolique d'iode.

Le chlorure noir $\text{Co}(\text{N}^2\text{O}^2)(\text{NH}^3)^{10}\text{Cl}^4$ se transforme en un corps vert, précipitable par les sels et les acides, et donnant, par exemple, les composés suivants :



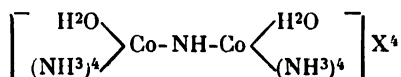
En s'appuyant sur la conductibilité de ces corps et sur la solidité de l'eau qu'ils contiennent, l'auteur les considère comme des sels d'oxonium, et les représente par le schéma suivant, où l'encadrement circonscrit la partie complexe et non ionisable de la molécule :



H. COPAUX.

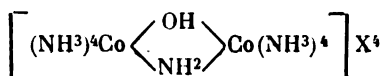
Sur les métalamines à noyaux multiples; (VI. — Sels octamine- μ -amino-ol-dicobaltiques); A. WERNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4605-4615; 1907). — L'oxydation lente à l'air d'une liqueur ammoniacale de $\text{Co}(\text{NO}^3)^3$, suivie d'une addition de SO^4H^2 , donne un sulfate insoluble, appelé sulfate de Vortmann. Ce sel est un mélange de deux combinaisons, l'une rouge, l'autre verte, qui sont des types de cobaltamines à noyaux accolés. L'objet du mémoire ici résumé est d'établir la constitution de la série rouge.

L'auteur, ayant autrefois examiné ces sels avec Baselli, avait admis qu'ils renfermaient 2 atomes Co liés par un groupe NH, et qu'ils avaient pour structure :



Cependant, la formule et les propriétés du nitrate et du sulfo-cyanate de cette même série se sont montrées incompatibles avec la structure précédente et, d'autre part, la recherche du groupe NH n'a donné que des résultats négatifs.

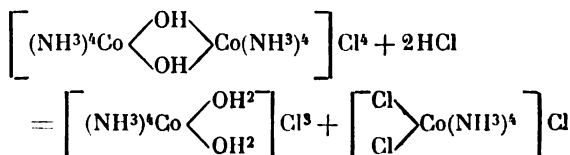
Mais les contradictions cessent lorsqu'on substitue le groupe NH^2 à NH et qu'on attribue à ces corps la structure suivante :



Ils deviennent alors comparables aux sels octamine-diol-dicobaltiques $\left[(\text{NH}^3)^4\text{Co} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array} \text{Co}(\text{NH}^3)^4 \right] \text{X}^4$, et si l'on désigne par μ -amino le groupe NH^2 liant deux atomes métalliques, ces sels doivent être appelés octamine- μ -amino-ol-dicobaltiques.

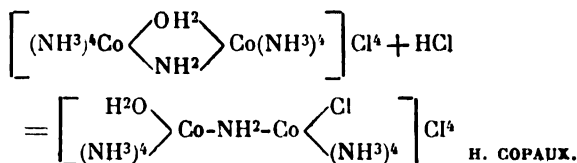
Les deux catégories de sels se transforment sous l'influence de HCl concentré.

Avec les sels diol, on a scission en deux molécules :



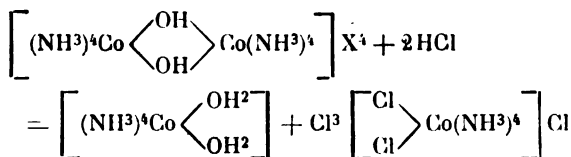
Avec les sels μ -amino-ol, OH se convertit en OH^2 comme dans

le cas précédent, mais le lien NH^2 résiste à la rupture et l'on obtient une nouvelle série de combinaisons di-cobaltiques :

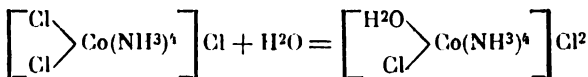


Sur les sels dichloro 1-2. tétramine-cobaltiques ; (ammoniacovioléo) ; A. WERNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4817-4825 ; 1907). — La stéréoisomérisie des sels de cobaltamines n'a guère été établie jusqu'à présent que sur des combinaisons d'éthylène-diamine, à propos desquels on peut objecter l'intervention d'une isomérisie organique. L'auteur a trouvé un cas de stéréoisomérisie dans une série *ammoniacale* simple, connue depuis F. Rose, la série praséo ou dichlorotétraminocobaltique $[\text{Cl}^2\text{Co}(\text{NH}^3)^4]\text{X}$.

Quand on traite par HCl concentré les sels octaminediolcobaltiques, il se scindent en sels diaquo et dichlorotétra :



Par une purification simple, on isole les sels dichloro-tétramine produits dans cette dégradation et l'on obtient ainsi une série violée, différente de la série verte jusqu'ici connue. Ces corps violéo sont moins stables que leurs isomères praséo. Au contact de l'eau à 0° , ils se transforment en sels chloro-aquo.



Interprétés suivant la formule octaédrique de l'auteur, les sels violéo sont chlorés en 1.2 et les sels praséo en 1.6.

H. COPAUX.

Sur les métalamines à noyaux multiples (VII. Sels hexamine-triol-dicobaltiques ; A. WERNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4834-4844 ; 1907). — Les sels hexamine-triol-dicobaltiques sont des corps rouges, cristallisés, qui se forment très facilement aux dépens des sels triamino-cobaltiques. Ainsi, le chlorure s'obtient

par réaction de la soude sur le chlorure dichloro-aquo-triamine, le sulfate par action du même réactif sur le sulfate chloro-diaquo-triamine, le bromure, par chauffage du bromure chloro-bromo-aquo-triamine avec de l'eau à 60°. Ils ont pour formule type $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{OH})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{X}^3$ et cristallisent avec des quantités d'eau différentes, suivant la nature de l'acide. Ils sont complètement neutres en solution et, traités par les acides halogénés, retournent aux sels triamine-cobaltiques. Ils sont enfin isomères des sels dodécamine-hexol-tétracobaltiques, corps noirs, de constitution toute différente : $[\text{Co}(\text{OH})_6[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_3]\text{X}^6$. H. COPAUX.

Sur deux combinaisons chimiques de trois métaux (NaKHg^2 et NaCdHg) ; Ernest JANECKE (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 507-510 ; 21.12.1906). — L'étude des courbes de refroidissement de mélanges en diverses proportions de Na, Hg et K ou Cd montre que chacun de ces systèmes donne lieu à une combinaison ternaire. La première, NaKHg^2 , forme des prismes hexagonaux d'un bleu d'acier, fondant à 188°, altérables à l'air ; la seconde, NaCdHg , forme des cristaux incolores, appartenant au système cubique et fondant à 325°. Ce sont là les premiers exemples connus d'alliages ternaires qui soient réellement des combinaisons définies.

M. VÈZES.

Recherches sur la solubilité des substances peu solubles (II) : solubilité du chlorure, du bromure et du sulfocyanate d'argent à 100° ; Wilhelm BÖTTGER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 83-94 ; 17.4.1906). — Suite d'un travail déjà analysé (*Bull. Soc. Ch.* (3), t. 34, p. 1201). Beaucoup de précipitations analytiques se faisant à l'ébullition, il est utile de connaître la solubilité à 100° des substances ainsi précipitées. L'auteur la détermine pour les trois corps ci-dessus indiqués par la méthode déjà décrite à propos de ses déterminations antérieures. Ces dernières étaient faites à 20° ; les difficultés particulières tenant à la température employée dans les recherches actuelles ont été résolues grâce à l'emploi de la bombe de platine, avec isolement en quartz, qui a servi à Noyes et Coolidge (*Bull. Soc. Ch.* (3), t. 34, p. 1071) pour leurs recherches sur la conductibilité électrique des solutions aqueuses à haute température. Les résultats obtenus sont les suivants : Conductibilités spécifiques des solutions saturées à 100° : $10^{-6} \times 56,7$ pour AgCl , $10^{-6} \times 13,9$ pour AgSCN , $10^{-6} \times 7,4$ pour AgBr . — Solubilités en gr. par litre à 100° : $10^{-3} \times 21,8$ pour AgCl , $10^{-3} \times 6,4$ pour AgSCN , $10^{-3} \times 3,7$ pour AgBr . — Solubilités

en équivalents par litre à 100° : $10^{-6} \times 153$ pour AgCl, $10^{-6} \times 39$ pour AgSCN, $10^{-6} \times 20$ pour AgBr. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour les mêmes corps à 20° (voir le mémoire précité) donne pour le rapport des solubilités à 100° et à 20° : 14 pour AgCl, 46 pour AgSCN, 35 pour AgBr.

M. VÈZES.

Etude de la solubilité du chloroplatinate de potassium; E. H. ARCHIBALD, W. G. WILCOX et B. G. BUCKLEY (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 747-760; 5.1908). — Il est possible de doser colorimétriquement de petites quantités de chloroplatinate de potassium. Ce sel est moins soluble dans les solutions aqueuses d'alcool éthylique que dans les solutions aqueuses d'alcool méthylique ou isobutylique; 100 cc. d'alcool éthylique dissolvent 0^{sr},0007 de sel à 20°. La solubilité du chloroplatinate de potassium dans les solutions de chlorure de potassium décroît avec l'augmentation de concentration de KCl, jusqu'à la teneur d'une molécule-gramme par litre; au delà, l'augmentation de la quantité de KCl n'a pratiquement aucun effet.

Dans le chlorure de sodium, la solubilité augmente rapidement jusqu'à la concentration de 0,05 mol.-gr. par litre; pour les solutions plus concentrées, l'augmentation de solubilité est petite et presque proportionnelle à l'augmentation de concentration de NaCl.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE ORGANIQUE

La formation du pétrole; C. NEUBERG (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 199-212; 12.1907). — Après une discussion des deux théories en présence quant à l'origine du pétrole [théorie de l'origine minérale (Berthelot, Mendelejeff, Moissan) et théorie de la production à partir de débris animaux et végétaux], l'auteur fait ressortir l'importance de ce fait que les pétroles possèdent le pouvoir rotatoire (Biot), puis il montre que la destruction pyrogénée de mélanges d'ac. oléique ou d'oléine avec de l'ac. *d*-valérianique fournit des carbures analogues au pétrole et ayant le pouvoir rotatoire. Or, de tels mélanges ont pu se produire aisément dans la nature, au cours de la putréfaction des tissus animaux (voyez l'extrait de la p. 1369).

E. LAMBLING.

Sur la démonstration réfractométrique de la constitution du sous-oxyde de carbone; A. MICHAEL (*D. ch. G.*, t. 41, p. 925-928; 21.3.1908). — Discussion des conclusions des différents mémoires qui traitent de la constitution du sous-oxyde de carbone C^3O^2 .

O. BOUDOUARD.

Remarque au sujet du travail de MM. Grignard et Vignon. Sur la combinaison dimagnésienne du dibromopentane-4.5. J. v. BRAUN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4065; 26.10.1907). — L'auteur, au sujet de la récente communication de MM. Grignard et Vignon (*C. R.*, t. 144, p. 1358), fait remarquer qu'il avait manifesté depuis quelque temps déjà (*D. ch. G.*, t. 38, p. 961; 1905) l'intention de s'occuper des comb. magnésiennes des dihalogénés-4-5 de la série grasse saturée.

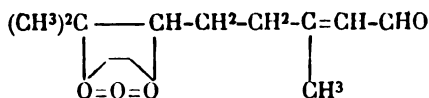
M. SOMMLET.

Chaleur latente de vaporisation et chaleur spécifique du silicate de méthyle; L. KAHLENBERG et R. KENIG (*Chemistry*, t. 12, n° 4, p. 290-292; 4.1908). — Le silicate de méthyle a été préparé par action de l'alcool méthylique absolu sur le tétrachlorure de silicium. La chaleur spécifique du tétrachlorure de silicium est 0,1904 entre 20° et 40°; sa chaleur latente de vaporisation est 36,1. La chaleur spécifique du silicate de méthyle est 0,5011 entre 23° et 115°; sa chaleur latente de vaporisation est 46,5.

O. BOUDOUARD.

Contribution à la connaissance du citral; C. HARRIES et Alfred HIMMELMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2823-2826; 22.6.1907). — Harries et Langheld (*Lieb. Ann.*, t. 343, p. 351; 1906), mémoire non analysé avaient obtenu en ozonisant le citral technique, sans solvant, un composé $C^{10}H^{16}O^5$, que l'eau résolvait en peroxyde d'acétone et en une aldéhyde peu stable, non caractérisée. Les auteurs reprennent ce travail et se sont adressés aux deux formes *a* et *b* du citral isolées par la méthode de Tiemann, mais diluées par l'éther de pétrole ou par CCl^4 . L'éther de P (50-60°) permet d'obtenir deux monoozonides $C^{10}H^{16}O^5$, sirupeux, sol. en éth. acét., peu sol. en éther, alcool, benz., très peu sol. dans l'éther de P.; on peut les purifier par dissol. en éth. acétique et pptn par l'éther de P.; peu explosifs; ils semblent non homogènes et formés d'un mélange de monoozonides $C^{10}H^{16}O^4$ et de diozonides $C^{10}H^{16}O^7$ avec prédominance des premiers; ils décolorent Br en sol. acétique. La décomp. par H^2O

fournit de l'ald. lévulique, une aldéhyde non isolée et du peroxyde d'acétone. L'ozonide prédominant semble être :

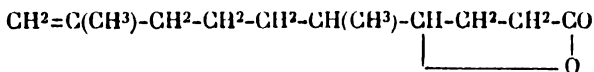


Les citrals *a* et *b*, en sol. dans CCl_4 , fournissent par O_3 les *diozonides* qui sont purs après avoir été précipité par la ligroïne de leur sol. dans l'éther acétique. Secs, ils sont solides et pulvérisables; ils sont peu explosifs et sans action sur Br. L'eau, à chaud, les décompose en acétone, ald. lévulique et glyoxal, probablement.

On a obtenu des résultats identiques au départ des ozonides de l'une ou l'autre des deux formes *a* et *b* du citral, d'où résulte pour elles la stéréoisomérisie, comme l'avait déjà admis Tiemann.

M. SOMMELET.

Sur les condensations au moyen du citronnellal; H. RUPE, S. PFEIFFER et J. SPLITTGERBER (II) (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2813-2817; 22.6.1907). — Rupe et Lotz (*D. ch. G.*, t. 36, p. 2796; *Bull. Soc. chim.* (3), t. 32, p. 614; 1904) avaient obtenu, en condensant le citronnellal avec l'ac. malonique, en présence de pyridine, un ac. citronellidène-acétique, liquide bouill. à 175° 5-177° 5 sous 14 mm.; un élève de Knoevenagel, Grüntagen (*Dissertation*, 1898), ayant obtenu, en réalisant la même condensation sous l'infl. de la pipéridine, un ac. solide f. à 51-52°, il en résultait que l'ac. de Rupe et Lotz n'était pas un corps homogène et, de fait, il contient, à côté de l'acide $\alpha.\beta$ non-saturé, l'isomère $\beta.\gamma$. En traitant, en effet, le mélange des acides par SO^4H^2 aqueux (méthode de Fittig), on obtient une lactone



liq. visqueux, peu sol. en H^2O et lentement sol. en CO^2Na^2 ou $NaOH$, Eb. $t_s = 161-163^\circ$; le sel de Ca de l'oxy-acide est amorphe.

Alcool secondaire et cétone dérivées du citronellal, par J. Splittgerber. — Le citronellal ayant $[\alpha]_D^{20} = +12^\circ 3$, traité par CH^3MgI , fournit le *diméthyl-2.6-nonène-1-ol-8*, liq. incol. à odeur de rose, $\text{Eb.}_{10} = 104\text{--}105^\circ$, $\text{D}_4^{20} = 0.8578$, $[\alpha]_D^{20} = +0^\circ 55$. Le changement consid. du pouv. rot. est à attribuer à la double liaison $\text{C}=\text{O}$ du citronellal et à l'apparition d'un nouveau C asym. *Ether acétique*, liq. incol., $\text{Eb.}_{11} = 118\text{--}119^\circ$. Cet alcool n'est pas cyclisable. —

Glycol : *diméthyl-2.6-nonanediol-2.8*, par chauffage de l'alcool en sol. éthylique avec SO^4H^2 aq. à 10 0/0; liq. visq. inodore, assez sol. en H^2O , d'où les sels le reprécipitent; Eb. $_{14} = 144-145^\circ$. — **Cétone** : *diméthyl-2.6-nonène-1-one-8*, par oxyd. sulfochromique du diméthylnonénol, huile, Eb. $_{12} = 93-94^\circ$, $D_{20} = 0.865$, $[\alpha]_{20} = +5.89$, $n_{20} = 1.4496$. Le pouv. rot. est dix fois plus grand que pour l'alcool, ce qui est à rapprocher de l'apparition d'une double liaison $\text{C} = \text{O}$. **Semicarbazone**, f. $82-83^\circ$ (de l'alc. dilué). **Oxime**, huile, Eb. $_{11} = 133-134^\circ$. SO^4H^2 à 20 0/0 et l'anhyd. acétique sont sans action sur cette cétone.

M. SOMMELET.

Electrolyses dans la série des sucres ; C. NEUBERG (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 527-528; 1.1908). — Par électrolyse l'ac. *d*-gluconique est transformé en *d*-arabinose, l'ac. *l*-arabonique en *l*-érythrose, l'ac. *i*-érythronique en *i*-glycérinaldéhyde, l'ac. *i*-glycérique en glycolaldéhyde et l'ac. glycolique en formaldéhyde. Il y a donc chaque fois raccourcissement d'un chaînon carboné. Des expériences faites sur l'ac. glucoheptonique, et aussi dans d'autres séries, montrent qu'il se forme là des acides cétoniques de la forme $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^x-\text{CO}-\text{COOH}$, c'est-à-dire des corps qui étaient jusqu'à présent d'un accès difficile. Cette méthode de simplification électrolytique s'applique aussi aux ac. carboniques des disaccharides. L'ac. mélibionique, non encore préparé jusqu'à ce jour, a donné un sucre réducteur en C^{11} . Enfin avec l'ac. saccharique, on a obtenu une dialdéhyde tartrique, avec l'ac. tartrique du glyoxal, et avec la sérine et l'isosérine des corps qui, avec la *p*-nitrophénylhydrazine, ont donné l'osazone correspondante. Ces recherches sont continuées.

E. LAMBLING.

Sur les hydrates de carbone de la levure ; W. MEIGEN et A. SPRENG (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 48-73; 7.3.1908). — 1° La substance gommeuse que l'on extrait, en général, de la levure par ébullition, avec de l'eau, et que les auteurs ont préparée par ébullition avec une solution étendue de potasse et pptation au moyen de la liqueur de Fehling, répond à $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$, présente pour $(\alpha)_D$ la valeur $+89.6$ et donne par hydrolyse du dextrose et du mannose, mais beaucoup plus du second que du premier. C'est donc un dextromannane. — 2° Par des lavages répétés durant 6 mois avec une solution de potasse à 0.25 0/0, suivis de lavages à l'alcool, puis à l'éther, la levure laisse environ 12.5 0/0 d'une substance qui représente la « cellulose » de la levure, mais qui est insoluble dans une solution ammoniacale de CuO . Ce produit se compose

l'un dextrane, que SO^4H^2 étendu et chaud dissout (c'est donc une hémicellulose) à l'état de dextrose, et d'une autre substance qui reste insoluble dans SO^4H^2 étendu et chaud, qui n'est pas une vraie cellulose et que l'hydrolyse avec un acide sulfurique plus concentré dédouble en mannose et en dextrose. E. LAMBLING.

Dérivés de la saccharine; H. KILIANI, P. LÖFFLER et O. MATTHES (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2999; 6.7.1907). — I. *Parasaccharone* (*D. ch. G.*, t. 37, p. 3613; 1904. *Bull. Soc. chim.* (3), t. 34, p. 932; 1905) $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^6$: possède un pouv. rot. consid.; $[\alpha]_D = -107^{\circ}8$; sel de Ba anhydre; sel de Mg, retient 1.6 0/0 H^2O .

II. *Sels de quinine des saccharines*, utilisables pour leur séparation ou leur identification (*ibid.*, t. 37, p. 1202). *Saccharinate de Q.* $[\alpha]_D = -102^{\circ}6$ ($0^{\circ}1,608$ de sel anhydre dans 15 cc. H^2O). *Isosaccharinate de Q.* $[\alpha]_D = -118^{\circ}2$ ($0^{\circ}1,078$ en 15 cc. H^2O). *Métasaccharinate*; $[\alpha]_D = -89^{\circ}5$ ($0^{\circ}1,3186$ en 15 cc. H^2O). *Parasaccharinate* $[\alpha]_D = -105^{\circ}7$ ($0^{\circ}1,4038$ en 15 cc. d'eau). — La solub. du sel méta dans l'alcool à 50 0/0 est de 1 p. pour 2 p. 5.

M. SOMMELET.

Dérivés des sucres en C^5 dérivant des méta- et parasaccharines; H. KILIANI et A. SAUTERMEISTER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4294-4296; 26.10.1907). — Les ac. méta- et parasacchariniques, quoique de const. diff., présentent une grande analogie dans leurs sels de Ba et de quinine (voir précéd. mém.); cette ressemblance se retrouve aussi entre les oximes des deux *saccharopentoses* qui en dérivent: méta, $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^2-\text{CH}^2-\text{CHO}$; et para, $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CHOH}-\text{CH}^2\text{OH}$. *Oxime du méta- ou du pentane-3.4.5-triolal*, crist. prism. f. à $135-136^{\circ}$, $[\alpha]_D = +10^{\circ}6$. — *Oxime du para- ou de la pentane-1.4.5-triol-3-one*, f. à $136-137^{\circ}$, $[\alpha]_D = +11^{\circ}8$.

Le pentanetriolal, réduit en sol. aq. maintenue neutre par HgNa , se transforme en *pentane-1.2.3.5-tétrol*, sirop épais qui donne par la méthode Schotten-Baumann un *tétrabenzotate* en crist. aig. f. à $85-86^{\circ}$; cet éther, saponifié par $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$, régénère sa substance mère de $[\alpha]_D = +29^{\circ}$.

M. SOMMELET.

Sur la cire de Psylla; E. E. SUNDWIK (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 255-257; 28.11.1908). — Préparation et description des sels de Na, Ba et Ag de l'acide psyllique. Exemple: $\text{C}^{33}\text{H}^{65}\text{O}^2\text{Na}$.

E. LAMBLING.

Observations sur la stabilité de la lécithine; J. H. LONG (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 881-895; 5.1908). — Les émulsions de soc. CHIM., 4^e sér., t. IV, 1908. — Trav. étrang.

lécithine d'œuf ou de cervelle sont relativement stables en fonction de la température ; l'action de la lumière semble être très faible. Les émulsions de lécithine ont une réaction acide marquée ; leur conductibilité électrique fait penser à la présence de groupes acides ou basiques ; mais après purification par l'acétone, la conductibilité est tellement réduite que le phénomène primitivement observé n'est pas dû à la lécithine elle-même, mais aux produits de décomposition ; il doit d'ailleurs en être de même pour d'autres réactions données comme caractéristiques de la lécithine.

Les émulsions de lécithine sont facilement précipitées par les solutions salines étendues ; il semble ne pas y avoir de relation entre le pouvoir précipitant et la valence des ions métalliques ou acides des sels. L'extraction de la lécithine des émulsions est facilitée par l'addition de sels.

O. BOUDOUARD.

Emulsions de lécithine en présence de sels métalliques et de certains non-électrolytes ; J. H. LONG et F. GEPHART (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 895-902 ; 5.1908). — Les conclusions données dans le mémoire précédent sont confirmées, mais il n'apparaît toujours pas de relation entre la précipitation et la valence des cations ; dans le groupe des alcalis, il n'a pas été possible de distinguer aucune différence caractéristique. Il semble cependant que la précipitation soit reliée au degré de dissociation de composés variés : les acides ordinaires, les acides tartriques sont très actifs, l'acide acétique est faible, l'acide borique inerte ; les sels de mercure essayés sont faibles, et l'activité décroît du chlorure à l'acétate, et au cyanure pratiquement inerte.

L'éther et les dissolvants analogues ont un pouvoir extractif très faible pour les émulsions aqueuses pures ; après l'addition de sels, la lécithine est immédiatement dissoute. Cette propriété est en relation avec le pouvoir précipitant des sels : le cyanure de mercure et l'acide borique ne précipitent pas les émulsions ; ils ne favorisent pas la dissolution dans l'éther.

Les non-électrolytes étudiés ont en général une action négative. Les auteurs étudient un complexe obtenu en traitant la lécithine par une solution aqueuse des sels de la bile.

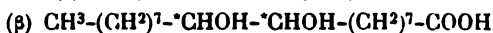
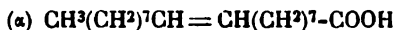
O. BOUDOUARD.

Recherches sur l'origine et la formation de la cholestérine ; J. LIFSCHUTZ (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 1-7 ; 7.3.1908). — Après avoir constaté qu'il est impossible de trouver dans le commerce un acide oléique ne donnant pas les réactions de la cholestérine, et après avoir éliminé avec soin cette impureté, l'auteur a constaté que cet acide, oxydé par le caméléon en milieu acétique, fournit

en très petite quantité une substance cristallisée, non fusible au bain-marie, et donnant avec l'anhydride acétique et SO^4H^2 concentré une belle coloration verte, avec spectre caractéristique (réaction du cholestol de Liebermann). La masse principale du produit de la réaction est constituée par un mélange d'acides dont l'étude n'est pas achevée.

E. LAMBLING.

Transformation d'une trioléine optiquement inactive en un glycéride et en un acide optiquement actifs; C. NEUBERG et E. ROSENBERG (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 191-198; 12.1908). — On conçoit *a priori* qu'une molécule inactive, mais possédant, comme l'acide oléique (α), la double liaison, puisse par oxydation fournir un corps actif (β) :



Partant de cette idée, les auteurs ont préparé, par action de Br sur la trioléine synthétique, le triglycéride de l'ac. dibromostéarique, lequel, saponifié par la lipase du ricin, a fourni de l'acide dibromostéarique dextrogyre et le triglycéride dextrogyre du même acide. Par un processus qui rappelle l'oxydation des glycérides non saturés (dessiccation des huiles), suivi d'une action lipasique, deux réactions très fréquentes dans la nature, on a donc pu transformer une substance inactive, non racémique, en un corps actif.

E. LAMBLING.

Oxydation de l'huile d'olive; A. H. GILL (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 874-876; 5.1908).

Note sur la putrescine; D. ACKERMANN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 545-546; 22.11.1907). — Willstätter et W. Heubner (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3874) ayant fait remarquer qu'il existe encore une certaine incertitude quant à la constitution de la putrescine, l'auteur a distillé le chlorhydrate de cette base et a obtenu ainsi le chlorhydrate de pyrrolidine, ce qui achève de caractériser la putrescine comme étant la tétraméthylène-diamine. E. LAMBLING.

Sur le chlorure double de cadmium et de choline; F. W. SCHMIDT (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 428; 15.10.1907). — Le chlorhydrate de choline donne, avec le chlorure de cadmium, le sel double cristallisé $\text{N}(\text{CH}^3)^3(\text{C}^2\text{H}^4\text{O})\text{Cl} \cdot \text{CdCl}^2$.

E. LAMBLING.

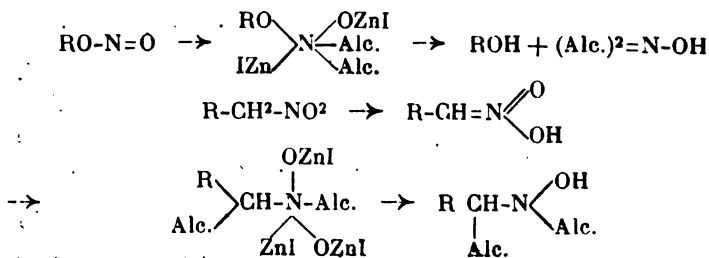
Combinaisons de l'éthylcarbylamine avec le chlorure de cobalt, les chlorures ferreux et ferrique; K. A. HOFMANN et

Günther BUGGE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3759-3764; 28.9.1907). — En comparant la manière d'être des nitriles et des carbylamine vis-à-vis des sels métalliques, les auteurs concluaient (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1772; 1907. *Bull. Soc. chim.* (4), t. 4, p. 445; 1908 que les cyanures possèdent le groupement $-C \equiv N$ des carbylamine; ils ont trouvé qu'en dehors du chlorure platineux (*loc. cit.*), les chlorures des métaux susceptibles de former des cyanures complexes sont susceptibles de s'unir aux carbylamine.

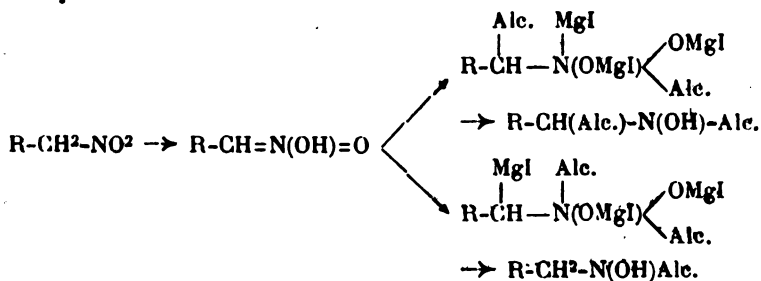
Chlorure de cobalt-dis-éthylcarbylamine, $\text{CoCl}^2, 2\text{C}^2\text{H}_5\text{NC}$, par action de CoCl^2 en sol. méthylalc. sur l'éthylcarbylamine; prismes verts, orthorh. (desc. crist.), sol. en H^2O . La dissol. perd la carbylamine par chauffage. Cl est ppté totalement par NO^3Ag . — *Chlorure ferrique-dis-éthylcarbylamine* $\text{FeCl}^3, 2\text{C}^2\text{H}_5\text{NC}$, pparé en sol. étherée par union directe; crist. jaune foncé, hygroscopiques, perdant tout Cl par NO^3Ag ; un excès de carbylamine conduit à une combin. *chlorure ferrique-tris-éthylcarbylamine*, mais qu'on n'a pas obtenue pure. — *Chlorure ferrique-tris-phénylcarbylamine*, pparé comme le précédent composé; en tables vert foncé. — *Chlorure oxydiferrique-tétrakis-éthylcarbylamine* $\text{OFe}^2\text{Cl}^4, 4\text{C}^2\text{H}_5\text{NC}$ par union de FeCl^2 en solut. étherée avec la carbylamine; le Fe devient trivalent sous l'action oxydante de l'air. — *Chlorure oxydiferrique-pentakis-éthylcarbylamine* $\text{OFe}^2\text{Cl}^4, 5\text{C}^2\text{H}_5\text{NC}$, pparé comme le précédent, mais en solut. méthylalc.; crist. jaune d'or.

M. SOMMELET.

Sur l'action des iodures d'alcoylzinc et d'alcoylmagnésium sur les éthers nitreux et les nitroparaffines; Y. BEWAD (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3065-3083; 6.7.1907). — L'auteur a fait agir sur les éthers nitreux et sur les nitroparaffines les iodures d'alcoylzinc, sous la forme de sol. étherée qu'on obtient en épuisant à l'éther anhydre le produit de l'action de l'iod. alcool. sur Zn; il a obtenu, comme avec les organozinciques vrais, des β, β -dialcoylhydroxylamines, mais l'emploi de ces comp. métalliques mixtes n'est avantageux que pour les éthers nitreux.



Les organomagnésiens mixtes donnent, avec les éthers nitreux, les mêmes résultats que les organozinciques ; au contraire, avec les nitroparaffines, ils fournissent simultanément deux sortes de dialcoylhydroxylamines dont la formation peut être interprétée de la façon suivante :



β-Di-isopropylhydroxylamine, liq. incolore, d'odeur particulière, qui réduit les sels de Cu, Hg et Ag ; réduite par Sn + HCl, elle donne la di-isopropylamine ; obtenue par iso-C³H⁷-ZnI et iso-C³H¹¹-NO² ; *chlorhydrate* non hygroscopique f. à 144-145°. — *β-Isopropyliso-amylhydroxylamine* par iso-C³H⁷ZnI et le nitro-éthane ; liq. incol. Eb. _g = 60-63°, D₀⁰ = 0.8908, D₀²⁰ = 0.8736, réductrice ; *chlorhydrate* non hygroscopique f. à 107-110° ; *bromhydrate* f. à 103-105°. La réduction par Zn + HCl des portions bouillant au-dessous de 60° et au-dessus de 63° a fourni entre autres produits de l'*isopropyliso-amylamine* bouill. à 129-131°, liq. insol. en H²O, D₀⁰ = 0.7671, D₀²⁰ = 0.7525, dont le *chloroplatinate* f. à 184-186° (déc.) et le *chlorhydrate* à 124-125°. Les constantes indiquées précédemment pour l'*isopropyliso-amylhydroxylamine* corresp. à un produit impur. — *β-Diéthylhydroxylamine* par C³H⁵ZnI et iso-C³H¹¹-O-N=O ; on isole la base bouill. à 132°, 5-133° sous 760 mm., dont le *chlorhydrate* f. à 71-73°, à côté d'un peu de (C³H⁵)²=NH provenant de l'oxydation de l'hydroxylamine. — *β-Ethyl-sec-butylhydroxylamine*, par C³H⁵-ZnI et le nitréthane, Eb. 155-158° ; *chlorhydrate*, assez hygrosc., f. à 54-56° ; Zn + HCl la réduisent en *éthyl-sec-butylamine*, dont le *chlorhydrate* f. à 119-121° et le *chloroplatinate* à 115-118°.

β-Dipropylhydroxylamine par C³H⁷MgI et le nitrite d'isopropyle, Eb. = 156-158°, liq. à la temp. ordinaire, mais solidif. par refroid. et f. à 28° 5-29° ; *bromhydrate*, assez hygrosc., f. à 74-75° (suinte à 70°) ; *chlorhydrate*, non hygroscopique, f. à 88-89° ; SO³HNa en sol. sat. fournit l'*ac. dipropylsulfamique*, f. à 134-135° avec suintement depuis 130°. — L'action de C³H⁷MgI sur le nitré-

thane fournit 2 bases : la β -éthylpropylhydroxylamine en quantité prépond. et la β -éthyl-sec-amyhydroxylamine, tandis que l'action de C^2H^5MgI sur le nitropropane engendre, en même temps que la première des 2 bases précédentes, la β -éthyl-sec-amyhydroxylamine.

Moureu avait annoncé (*C. R.*, t. 132, p. 837; 1901) que l'action de C^2H^5MgI sur le nitréthane ne donnait que la β -diéthylhydroxylamine. L'auteur, ayant repris cette réaction, y a caractérisé, en outre de la base susnommée, la β -éthyl-sec-butylhydroxylamine.

M. SOMMELET.

Sur de nouvelles combinaisons d'acides aminés et d'ammoniaque; F. BERGELL et J. FEIGL (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 258-287; 28.1.1908). — On sait qu'à côté des divers acides aminés, l'hydrolyse des protéiques fournit toujours un peu de NH^3 , c'est-à-dire cette fraction de N total qu'on appelle l'azote amidé. De là l'intérêt que présente l'étude des combinaisons des acides aminés avec l'ammoniaque. L'un des auteurs a préparé précédemment (*ibid.*, t. 51, p. 207) la diglycocollylimide ou diglycinimide $NH^2-CH^2-CO-NH-CO-CH^2-NH^2$, dont le procédé de préparation a été amélioré depuis. Ce corps donne un chloroplatinate, un picrate et un picrolonate bien cristallisés. Il est très résistant vis-à-vis des acides, sensible au contraire à l'action des alcalis qui en chassent à chaud, à l'état de NH^3 , les deux tiers de l'azote. Par l'action du chlorure de benzoyle, du chlorocarbonate d'éthyle, du chlorure de chloracétyle, on obtient respectivement la benzoyldiglycinimide, la carbéthoxyldiglycinimide et la chloracétyldiglycinimide. Ce dernier corps, traité par NH^3 , a donné le composé $C^9H^9N^3O^3$, que les auteurs considèrent comme une chaîne fermée à 9 sommets. Par l'action du nitrile chloropropionique sur l'acide monochloracétique, on a obtenu la méthyldichlorodiacétimide $CH^3-CHCl-CO-NH-CO-CH^2Cl$, qui, traitée par NH^3 , fournit l'alanyl-glycinimide $CH^3-CH(NH^2)-CO-NH-CO-CH^2(NH^2)$.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude des deux modifications de l'orthonitrotoluène; Swan von OSTROMISSENSKY (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 341-348; 11.12.1906). — Le point de transformation, séparant les régions de stabilité des formes α et β de l'o-nitrotoluène, est compris entre -17° et -50° .

M. VÈZES.

Sur la réduction des corps nitrés par les dérivés halogénés de l'étain (II); Heinrich GOLDSCHMIDT et Einar SUNDE (*Zeit.*

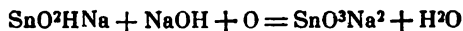
physik. Ch., t. 58, p. 1-42; 17.4.1906). — Suite d'un mémoire déjà analysé (*Bull. Soc.*, (3) t. 36, p. 192). — Les auteurs appliquent la même méthode à l'étude de la réduction de nouveaux corps nitrés, les *m*- et *o*-nitrophénols, les acides *o*- et *p*-nitrobenzènes-sulfoniques, les *o*- et *m*-nitrobenzaldéhydes. Ils constatent que les deux nitrophénols et la *m*-nitrobenzaldéhyde, dans leur réduction par SnCl_2 en liqueur chlorhydrique, se comportent exactement comme les corps précédemment étudiés : par rapport aux concentrations du corps nitré et de SnCl_2 , la réaction est du second ordre, et sa vitesse est proportionnelle à la concentration en HCl . Au contraire, les deux acides nitrobenzène-sulfoniques et l'*o*-nitrobenzaldéhyde se comportent un peu différemment ; quand la concentration en HCl croît, la vitesse de la réaction croît plus rapidement que ne l'exigerait la simple proportionnalité : résultat dont l'explication ne peut pas encore être donnée avec certitude. L'*o*-nitrobenzaldéhyde réagit, non sur 3, mais sur 2 molécules de SnCl_2 , et fournit de l'anthranile. Dans le cas de l'acide *m*-nitrobenzène-sulfonique, l'expérience montre que la vitesse de réaction n'est pas modifiée quand on remplace une partie de HCl par NaCl ou BaCl_2 . Il en est de même pour l'*o*-nitrobenzaldéhyde. Avec l'*o*-nitraniline, l'addition de NaCl accélère la réaction, mais moins que le ferait une addition équivalente de HCl : ceci s'explique par ce fait que l'*o*-nitraniline se trouve dans le mélange en partie à l'état libre, en partie à l'état de chlorhydrate, et que ce que l'on mesure est surtout la vitesse de réaction de cette dernière partie. L'étude comparative de l'influence des divers chlorures métalliques montre que, dans la réduction par SnCl_2 , l'ion SnCl_3 exerce une influence prépondérante. En réduisant les solutions des sels des acides nitrobenzène-sulfoniques et nitrotoluène-sulfonique par la poudre de zinc en liqueur acétique, on obtient des solutions des sels hydroxylaminosulfoniques correspondants, que l'iode dissous dans KI peut transformer en sels des acides nitrosobenzène-sulfoniques et nitrosotoluène-sulfonique. Ces sels, traités par SnCl_2 et HCl , sont réduits de nouveau, avec une vitesse infinie, en sels hydroxylaminosulfoniques. Enfin le passage de ces derniers à l'état de sels aminosulfoniques, par SnCl_2 et HCl , se produit avec une vitesse notable, mais mesurable. La réaction est du second ordre par rapport aux concentrations de SnCl_2 et du corps hydroxylaminé ; l'accroissement de la concentration en HCl donne lieu à un accroissement de vitesse, sans qu'il y ait proportionnalité entre ces deux grandeurs. On peut encore, dans cette réaction, remplacer en partie HCl par des chlorures, mais l'action accélératrice de ces der-

niers est toujours plus faible que celle de l'acide. La substitution, à SnCl^2 et HCl , de SnBr^2 et HBr , quadruple environ la vitesse, tandis qu'elle la rendait 8 fois plus grande dans le cas de la réduction des corps nitrés. On peut en conclure que dans ces réductions aussi, le rôle principal est joué par les ions SnCl^2 ou SnBr^2 . Enfin il résulte de cet ensemble de faits que, en milieu acide, la réduction se fait suivant le schéma de Haber : (ou, plus exactement, de Bamberger).



M. VÈZES.

Sur la réduction des corps nitrés par les solutions alcalines d'oxyde stanneux ; Heinrich GOLDSCHMIDT et Moritz ECKARBT (*Zeit. physik. Ch.*, t. 56, p. 385-452 ; 17.8.1906). — L'étude de la solubilité de l'hydrate stanneux dans des solutions de soude caustique de diverses concentrations montre que les solutions alcalines d'hydrate stanneux contiennent surtout le sel monométallique SnO^2HNa , et non le sel bimétallique SnO^2Na^2 . La même conclusion résulte de l'étude dilatométrique des solutions de stannite obtenues électrolytiquement au moyen d'une anode rotative d'étain pur. Dans l'oxydation de ces solutions par l'oxygène libre, il y a formation de stannate neutre par suite de la fixation d'une molécule de soude :



La réduction des corps nitrés par ces solutions alcalines d'étain s'effectue de façon très variable. Les *o*- et *p*-nitrophénols, et les *o*- et *p*-nitranilines exigent 3 molécules d'oxyde stanneux, et par suite 6 atomes d'hydrogène, et donnent des corps amidés : ces réactions sont assez lentes. D'autres (le *m*-nitrophénol, la *m*-nitraniline, les trois acides nitrobenzoïques, les trois acides nitrobenzène-sulfoniques, l'acide *p*-nitrotoluène-sulfonique et l'*o*-nitrobenzaldéhyde), réagissent sur deux molécules seulement d'oxyde stanneux, en donnant, soit des dérivés hydroxylaminés, soit des composés azoïques et azoxyques.

M. VÈZES.

Quelques dérivés de l'acide diméthyl-1.3-dinitrobenzène-2.6-sulfonique-4 ; W. J. KARSLAKE et W. J. MORGAN (*Am chem. Soc.*, t. 30, p. 828-831 ; 5.1908). — L'anilide fond à 154°, l'*o*-toluidide à 135°, la *p*-toluidide à 162°, la phénylsulfone à 178° ; ces dérivés ont été préparés à partir du chlorure du dérivé

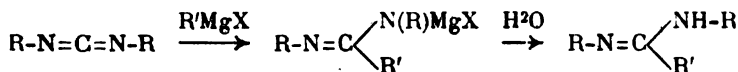
sulfoné. Les auteurs pensent avoir préparé l'acide carboxylé en position-1 ; ils décrivent les sels de baryum et de strontium.

O. BOUDOUARD.

Etudes de nitration (II) ; courbes de fusion des différentes nitranilines ; nouvelle méthode pour déterminer la composition de mélanges binaires ; J. B. TINGLE et H. F. RUELHER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 822-828 ; 5.1908). — Les courbes relatives aux mélanges ortho-méta et méta-para sont assez régulières et présentent un point eutectique ; la courbe ortho- para est au contraire très irrégulière. Les courbes peuvent être utilisées pour analyser des mélanges de deux nitranilines avec une approximation de 2 0/0.

O. BOUDOUARD.

Composés halogénés d'alcoylmagnésium et carbodiimides ; M. BUSCH et R. HOBEIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4295-4298 ; 26.10.1907). — Les carbodiimides $R-N=C=N-R$ fixent une mol. d'halomagnésien et le comp. interméd. formé donne, sous l'influence de l'eau, une amidine :



On n'a pas pu faire entrer en réaction une seconde mol. de magnésien.

On a utilisé la carbodiphénylimide. CH^3MgI a fourni la *diphényléthénylamidine* f. à 132° ; C^6H^5MgBr donne la *diphénylbenzénylamidine* en aig. (de l'alc.) f. à 144° ; avec $C^6H^5CH^3MgCl$, on obtient la *triphényléthénylamidine*, et $\alpha C^{10}H^7MgBr$ engendre la *diphényl- α -naphténylamidine* en aig. soyeuses f. à 184° , dont le *chlorhydrate* f. à 132° .

C^6H^5MgBr réagit sur la phénylcyanamide en produisant la *phénylbenzénylamidine*.

M. SOMMELET.

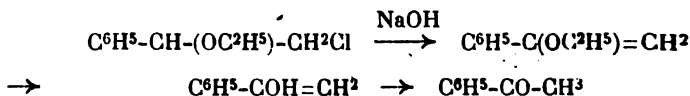
Hydrazones d'oxycétones ; phénates alcalins insolubles (II) ; H. A. TORREY et H. B. KIPPER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 836-861 ; 5.1908). — Les auteurs continuent l'étude de certains phénols insolubles dans les solutions aqueuses des alcalis, mais solubles dans leurs solutions alcooliques. Actuellement, il leur est encore impossible d'expliquer l'insolubilité de ces composés à fonction phénol ; elle paraît cependant exister si le groupe oxyhydryle est en position ortho par rapport à une grande chaîne latérale et si d'autres groupes substitués existent (OCH^3 , $O.O.C.C^6H^5$)

O. BOUDOUARD.

Sur les éthers-oxydes des alcoylglycolchlorhydrines et leurs transformations; J. HOUBEN et Karl FUHRER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4990-5000; 28.12.1907). — Les auteurs ont préparé les éthers-oxydes secondaires des chlorhydrines primaires de glycols en généralisant une réaction déjà indiquée par Lieben (*Lieb. Ann.*, t. 123, p. 130; t. 133, p. 287; t. 146, p. 188) et consistant dans l'action de l'éther bichloré sur les organozinciques; ils remplacent ceux-ci par les organomagnésiens mixtes. La réaction est la suivante :



le chlore en β n'y prenant pas part. Les chlorhydrines ainsi obtenues manifestent une manière d'être bien différente vis-à-vis des alcalis, suivant que R représente un reste acyclique ou bien un reste phénylique ou naphtylique. Dans le premier cas, il n'y a pas de réaction; dans le deuxième cas, l'éther-oxyde chloré se transf. en cétone :



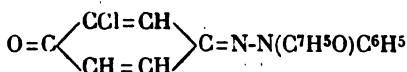
Cette influence spéciale au résidu cyclique rappelle l'action particulière reconnue par Tiffeneau (*Ann. ch. phys.* (8), t. 10, p. 322; 1907), qu'exerce le voisinage immédiat du phényle et de l'oxydryle sur la « migration phénylique » chez les halohydrines des phénylglycols.

Ether-oxyde éthylique de la chlorhydrine de l'éthylglycol $\text{C}^2\text{H}^5-\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)-\text{CH}^2\text{Cl}$, ppé par l'éther bichloré et $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$, liquide odorant, $\text{Eb.}_{760} = 140-142^\circ$. — *Dérivé de l'isobutylglycol* (iso) $\text{C}^4\text{H}^9-\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)\text{CH}^2\text{Cl}$ par $\text{C}^4\text{H}^9\text{MgBr}$; $\text{Eb.}_8 = 60-61^\circ$, liqueur d'odeur agréable. — *Dérivé de l'iso-amylglycol* (iso) $\text{C}^5\text{H}^{11}-\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)-\text{CH}^2\text{Cl}$, liquide bouill. à $77-78^\circ$ sous 9 mm. — *Dérivé du phénylglycol* $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)\text{CH}^2\text{Cl}$, par $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, liq. incolore, $\text{Eb.}_9 = 107-108^\circ$; cet éther-oxyde, chauffé avec NaOH en sol. méthylique, fournit avec un bon rendem. l'acétophénone et ne se transforme qu'incomplètement en iodhydrine par NaI. — *Dérivé du benzylglycol*, par $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{MgCl}$; liq. incol. bouill. à $125-126^\circ$ sous $9^{\text{mm}},5$; les alcalis exercent peu d'action. — *Dérivé α -naphtylique*, $\alpha\text{-C}^{10}\text{H}^7-\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)-\text{CH}^2\text{Cl}$, par $\alpha\text{-C}^{10}\text{H}^7\text{MgBr}$, liq. jaunâtre, $\text{Eb.}_9 = 178-179^\circ$. NaOH alcool. le transf. en méthyl-naphtyl-cétone.

M. SOMMELET.

Remarque sur la communication de J. Houben et K. Fuhrer sur les éthers-oxydes des alcoylglycolchlorhydrines et leurs transformations ; P. HOERING (*D. ch. G.*, t. 41, p. 173-176; 1908). — L'auteur précise quelques points de la bibliographie de la question actuellement traitée par Houben et Führer. **M. SOMMELET.**

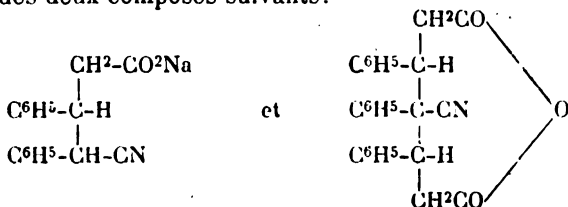
Action de l' α -benzoylphénylhydrazine sur les dérivés halogénés des quinones ; W. Mc PHERSON et W. L. DUBOIS (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 816-822; 5.1908). — Etude de la monochloroquinone-benzoylphénylhydrazone de formule



$F=172^{\circ}5$. L'auteur démontre la formule de constitution ci-dessus par la préparation du benzène-azo-ortho-chlorophénol ($F=86^{\circ}$) dont le dérivé benzoylé fond à 109° . **O. BOUDOUARD.**

Action des combinaisons organomagnésiennes sur l'aldéhyde p-diméthylaminocinnamique ; F. SACHS et W. WEIGERT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4368-4369; 9.11.1907). — L'ald. p.-diméthylaminocinnamique a été préparée suivant le procédé décrit par Möhlau (*Ztschr. für Farbenchem.*, 1906, p. 407). — *p*-Diméthyl-amino-1-phénylpentadiène-1,3, $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{Br}$; l'ald. traitée par $\text{C}^3\text{H}^5\text{MgBr}$ ne fournit pas le carbinol attendu, mais son prod. de déshydratation; masse crist. jaune (de $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$) f. à 65° , Eb. $_{10}=165-166^{\circ}$, décolore Br, fixe HBr en donnant une comb. f. à 100° ; *picrate* f. à 145° (de l'alc.). — *p*-Diméthylamino-1-phényl-3-phényl-1-propène-1-ol-3 par $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$; purifié par dissol. en C^6H^6 et pptn par l'éther de P, devient noir à 130° et f. à 160° . PtCl_4 donne un ppté rouge-violet et CH_3I un ppté brun. — *p*-Diméthylamino-1-phényl-4-phénylbutadiène-1,3, par $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}_2\text{MgCl}$; crist. jaunes (de la ligroïne) f. à 171° . **M. SOMMELET.**

Action du cyanure de benzyle sodé sur l'éther cinnamique ; S. AVERY et G. R. Mc DOLE (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 595-600; 4.1908). — Il y a formation d'un produit d'addition qui est saponifié et des deux composés suivants:



L'acide β - γ -diphényl- γ -cyanobutyrique fond à 161°,5; l'acide α - β -diphénylglutarique à 233°-234°. L'anhydride ayant la constitution supposée ci-dessus fond à 231-233°, et l'acide dont il dériverait à 213°.

O. BOUDOUARD.

Synthèse de certains acides succiniques aromatiques : S. AVERY et F. W. UPSON (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 600-604; 4.1908). — Au cours du travail précédent, Avery et Mc Dole avaient mentionné l'obtention possible de deux stéréoisomères dans la synthèse de l'acide α - β -diphénylglutarique. Les auteurs du présent mémoire ont alors cherché à préparer l'acide benzylphénylsuccinique non encore connu qu'ils ont obtenu en aiguilles fondant à 176°. Les dérivés succiniques, ainsi préparés par des réactions ne laissant aucun doute sur leur constitution, sont des composés différents des isomères décrits dans le mémoire précédent.

O. BOUDOUARD.

Action de l'anhydride phtalique sur la résacétophénone : H. A. TORREY et C. M. BREWSTER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 862-863; 5.1908). — On obtient de la fluorescéine dont on a vérifié l'existence par la préparation du diacétate, du dichlorure et de l'éosine. Si l'on remplace l'anhydride phtalique par l'acide succinique, on obtient la fluorescéine succinique.

O. BOUDOUARD.

Sélénium et tellure d' α -dinaphtyle : R. E. LYONS et G. C. BUSH (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 831-836; 5.1908). — Description de la préparation et des propriétés de nombreux dérivés naphtylés du sélénium et du tellure. L'examen des points de fusion de ces composés, comparés entre eux et avec ceux analogues du soufre, ne montre pas de loi bien nette; il y a une certaine variation en fonction du poids atomique.

O. BOUDOUARD.

Cyclobutylcarbinol et son isomérisation en dérivés du pentaméthylène : N. J. DEMIANOW (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4959-4961; 28.12.1907). — Le cyclobutylcarbinol, préparé par Perkin (*Chem. Soc.*, t. 79, p. 329; 1901. *Bull. Soc. chim.* (3), t. 26, p. 406; 1901), par réduction du chlorure de l'ac. tétraméthylène-carbonique, puis par l'auteur, à partir de la tétraméthylène-méthylamine (*Journ. Soc. phys. russe*, t. 35, p. 26; 1903), peut être obtenu avec un rendem. de 45 à 50 0/0 en appliquant la méthode de Bouveault et Blanc à l'éther tétraméthylène-carbonique; liquide incol. sirupeux,

Eb. $t_{750} = 142-142^{\circ}5$, $D_{40}^{40} = 0.9199$, $D_{20}^{20} = 0.9129$, $n_D^{19} = 1.4449$.
 Chauffé avec HBr sat. à 0° , il fournit le *bromure*, liq. incol. bouill.
 à $137-139^{\circ}$, $D_{19}^{19} = 1.400$, $n_D^{19} = 1.4875$. Ce bromure, réduit par le
 couple Zn-Pd et HBr (Zelinsky, *D. ch. G.*, t. 34, p. 3204; 1898.
Bull. Soc. chim. (3), t. 22, p. 4; 1899), fournit un *carbure*,
Eb. $= 49^{\circ}5-50^{\circ}$, dont les propriétés s'accordent le mieux avec
 celles du *cyclopentane*. Il est vraisemblable que cette isomérisa-
 tion est provoquée par l'action de HBr. M. SOMMELET.

**Transformation du noyau tétraméthylénique en noyau tri-
 méthylénique**; N. J. DEMIANOW (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4961-
 4963; 28.12.1907). — W. Perkin jun. avait annoncé (*Chem. Soc.*,
 t. 65, p. 950; 1894. *Bull. Soc. chim.* (3), t. 14, p. 525; 1895) avoir
 obtenu le cyclobutanol dans l'action de NO^2H sur la cyclobutyl-
 amine, en se basant sur la formation à partir de l'alcool, du dérivé
 dibromé $\text{CH}^3\text{-CHBr-CH}^2\text{-CH}^2\text{Br}$. L'auteur, ayant obtenu ce der-
 nier composé par l'action de HBr sur le triméthylénecarbinol (*Journ.*
phys. ch. R., t. 39, p. 1901; 1907), examine à nouveau ce soi-
 disant cyclobutylcarbinol; il obtient par action de NO^2Ag sur le
 chlorhydr. de la cyclobutylamine un alcool bouill. à $123-124^{\circ}$ don-
 nant un phényluréthane crist. de l'alcool dilué en aig. fondant
 pour 3 fractions successives, respectivement à 112, 100 et 85° . Cet
 alcool oxydé par $\text{CrO}^3 + \text{SO}^4\text{H}^2$ fournit un mélange qui transf. en
 semicarbazone, conduit à la *semicarbazone de la cyclobutanone*, f.
 à 202° et à une autre semicarbazone, f. à $126-128^{\circ}$, possédant les
 propr. de celle de l'aldéhyde triméthylénique. M. SOMMELET.

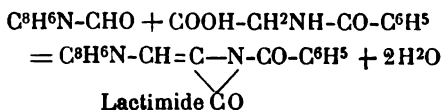
Huile volatile du Pinus serotina; C. H. HERTY et W. S.
 DICKSON (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 872-874; 5.1908). — Cette
 huile, dont l'odeur rappelle celle du limonène, a les constantes
 suivantes: $d_{20} = 0,8478$; $\alpha_{20} = -105^{\circ}36'$; $n_{20} = 1,4784$; acidité
 nulle; indice d'iode = 378. O. BOUDOUARD.

Sur la digitoxine; H. KILIANI (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2996-2999;
 6.7.1907). — D'après Cloëtta (*Munch. med. Wochenschr.*, t. 53,
 p. 2282; 1906), la digitoxine crist. posséderait la form. $\text{C}^{28}\text{H}^{46}\text{O}^{10}$,
 et le digalène (qui est amorphe) la form. $\text{C}^{14}\text{H}^{23}\text{O}^5$, ce qui ferait
 de la première un dimère du second. L'auteur soumet ces dires à
 une vérification expérimentale. N'ayant pu se procurer commer-
 cialement du digalène, l'auteur a examiné la digitoxine de Merck.
 Celle-ci perd dans le vide 1.3 0/0, reste solide à 200° ; pour la
 transf. en prod. amorphe, on l'a dissoute dans l'alcool à 85° , soit à

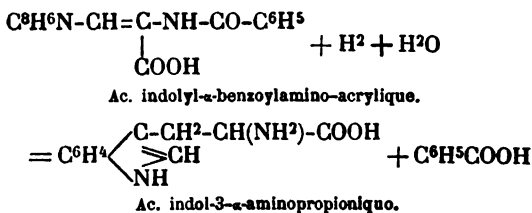
froid, soit à chaud, puis pptée par l'eau, et le ppté a été desséché rapidement. L'ébullioscopie a donné pour les deux produits des poids mol. inférieurs au poids mol. de la digitoxine, mais ne correspondant pas à celui du digalène, selon Cloëtta. La diminution de la valeur du poids mol. de la digitoxine résulte d'une altération hydrolytique du produit; la solution provenant du traitement de la digitoxine par l'alcool à 150/0 chaud contenait une substance réduisant le Fehling.

M. SOMMELET.

Sur le tryptophane synthétique et sur quelques-uns de ses dérivés; A. ELLINGER et Cl. FLAMAND (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 8-24; 7.3.1908). — Les auteurs rappellent d'abord les diverses étapes par lesquelles a passé la question de la constitution du tryptophane, puis ils montrent comment ils ont démontré par voie synthétique que ce corps est l'acide indol-3-aminopropionique avec NH^2 en α dans la chaîne latérale. Ils sont partis pour cette synthèse de la β -indoladéhyde, préparée d'après Tiemann et Reimer par l'action du chloroforme et de la potasse alcoolique sur l'indol. Puis ce corps, condensé avec l'ac. hippurique, a donné une lactimide :



qui, chauffée avec la soude étendue, s'est transformée par hydratation dans le sel de soude de l'ac. indolyl- α -benzoylamino-acrylique. Enfin, cet acide, traité en solution alcoolique par du sodium, a donné le tryptophane cherché, ou indolalanine, ou ac. indol-3- α -aminopropionique :



Ce produit de synthèse est bien entendu racémique. Il a une saveur légèrement sucrée, comme la leucine racémique. Le *benzène-sulfo-r-tryptophane* $\text{C}^8\text{H}^6\text{N}.\text{CH}^2\text{CH}(\text{NH}.\text{SO}^2\text{C}^6\text{H}^5).\text{CO}^2\text{H}$ est en cristaux fusibles à 185°; le *β -naphtalène-sulfo-r-tryptophane* fond à 180°, et le produit d'addition avec l'isocyanate de naphthyle, à

158°. Tous ces dérivés ont le même aspect et le même point de fusion que ceux de même nom, faits avec le produit naturel dextrogyre.

E. LAMBLING.

Note sur les propriétés optiques du tryptophane; H. FISCHER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 76-76; 7.3.1908). — En solution dans de la soude normale à raison de 0^{gr},193 pour 100 cc., on a trouvé pour un produit recristallisé dix fois : $(\alpha)_D = +5^{\circ}69$. En solution aqueuse, $(\alpha)_D$ a varié de $-40^{\circ}3$ à $-29^{\circ}7$; mais en solution chlorhydrique, les résultats ont été, au contraire, très constants : $(\alpha)_D = -13^{\circ}58$ pour 0^{gr},5965 de chlorhydrate de tryptophane dans 20 cc. d'eau. Avec un excès de HCl concentré, la déviation passe à droite. Pour le sel de soude (0^{gr},2042 de substance dans 10 cc. de soude N/10) : $(\alpha)_D = +2^{\circ}50$.

E. LAMBLING.

Equilibre dans le système : nitrate d'argent et pyridine; L. KAHLBERG et R. K. BREWER (*Chemistry*, t. 12, n° 4, p. 283-289; 4.1908). — La courbe d'équilibre du système a été déterminée entre $-48^{\circ}5$, point de fusion de la pyridine, et 110° . La pyridine et le nitrate d'argent donnent trois composés définis cristallisés : $\text{NO}^3\text{Ag}, 3\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$ existant en équilibre stable avec la solution saturée de -65° à -24° ; $\text{NO}^3\text{Ag}, 3\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$ de -24° à $+48^{\circ}5$; $\text{NO}^3\text{Ag}, 2\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$ de $+48^{\circ}5$ à $+87^{\circ}$. Le premier de ces composés n'était pas encore connu; le dernier fond sans décomposition à 87° , tandis que les deux autres perdent de la pyridine si on veut les fondre sous la pression atmosphérique. On trouvera au mémoire le tableau des solubilités du nitrate d'argent dans la pyridine, cette solubilité variant de 0 à 271^{gr},4 de nitrate d'argent dans 100 gr. de pyridine pour l'intervalle de température $-48^{\circ}5$ à $+110^{\circ}$.

O. BOUDOUARD.

Sur la manière dont se comporte dans l'organisme animal la glucosamine et son premier produit de transformation; K. STOLTE (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 19-34; 12. 1907). — La glucosamine en solution aqueuse ou méthylalcoolique se transforme lentement en un corps de pouvoir rotatoire contraire, donc lévogyre, et que Lobry de Bruyn a obtenu aussi par l'action lente de NH^3 sur une solution de fructose dans l'alcool méthylique (*Rec. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 18, p. 72). D'après sa composition et son poids moléculaire, ce corps doit recevoir la formule $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{N}^2\text{O}^8$. Oxydé par H^2O^2 en milieu sodique, il

fournit l'ac. pyrazine-2.5 dicarbonique $C^6H^4N^2O^4$ de Stöhr (*Journ. prakt. Ch.*, t. 47, p. 487), réaction qui démontre que le corps $C^{12}H^{10}N^2O^8$ est la *ditétra-oxybutyl-2.5-pyrazine* ou *fructosazine* $C^4H^8N^2(C^4H^2O^4)^2$.

L'organisme du lapin ne détruit complètement que les doses de glucosamine inférieures à 0^{gr},1 par kilogr. et sans qu'on puisse saisir la fructosazine comme produit de cette destruction. La fructosazine et l'ac. pyrazine-dicarbonique ne sont aussi que partiellement détruits par le lapin et ont pu être retrouvés dans l'urine.

E. LAMBLING.

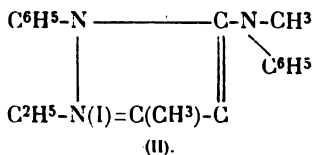
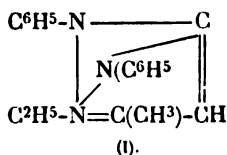
Sur les dérivés nitrosés des pseudopyrines et sur les alcoyl-2-anilopyrines; A. MICHAELIS et G. MIELECKE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4482-4488; 26.12.1907). — Contrairement à ce qui a été observé pour certains dér. des pyrines (thio-, sélén-, anilo-pyrines), les pseudopyrines corr. fournissent, sans exception, des dér. nitrosés; ceux des pseudothio- et sélénopyrines ont déjà été étudiés par Michaelis, Dorn et von der Hagen (*Ann. Chem.*, t. 352, p. 190; 1907). La pseudo-anilopyrine et ses homologues renfermant un alcoyle en position 5 se comportent de même. Les pseudo-anti-pyrines donnent aussi des dér. nitrosés, mais ceux-ci paraissent difficiles à isoler, comme dans le cas du phényl-1-méthyl-3-éthoxy-5-pyrazol (pseudo-éthylantipyrene).

La *nitroso-4-pseudo-anilopyrine*
$$\begin{array}{c} N(C^6H^5) - C.N < \begin{array}{l} CH^3 \\ C^6H^5 \end{array} \\ | \\ N = (CCH^3) - C.N \end{array}$$
 obtenue

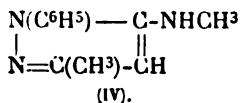
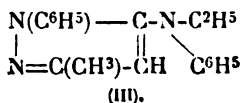
par l'action d'une sol. aq. conc. de NO^2Na sur une sol. acétique de pseudo-anilopyrine, f. à 89°; sol. dans l'alc. et l'éther; elle colore en rouge une sol. de phénol dans SO^4H^2 , et si l'on verse ce liquide dans beaucoup d'eau et qu'on sature par NaOH, on obtient une coloration verte, réaction que fournissent tous les dér. nitrosés étudiés ci-dessous. Le *chlorhydrate*, est en aig. jaunes, f. à 156° avec décomposition.

Les homologues supérieurs de la pseudo-anilopyrine ou de son dér. nitrosé se forment à partir des alcoyl-2-anilopyrines; celles-ci s'obtiennent, soit en transformant les alcoyl-2-antipyrrines par $POCl^3$ en chlorures et chauffant ces derniers avec de l'aniline, soit d'une façon plus simple et plus générale en partant du phényl-1-méthyl-3-anilino-5-pyrazol que l'on transforme par l'action des iodures alcool. en iodalcoylates ou iodhydrates de l'alcoyl-2-anilopyrine corr. Par NaOH on ppte de la sol. aq. la pyrine libre. Par distill. des iodalcoylates on obtient les pseudo-anilopyrines.

L'éthylanilopyrine (I), crist. jaunâtres, f. à 69°,5, éb.₂₂ = 230° (*chlorhydrate*, aig. blanches; *chloroplatinate*, f. à 199°; *iodhydrate* f. à 182°; *picrate*, lamelles jaunes f. à 131°; *chromate*, aig. jaunes f. à 178°). Elle se combine facilement avec les iodures alcooliques; *iodométhylate* (II), aig. f. à 159°; *iodéthylate*, C²⁰H²⁴N³I.



f. à 146°; *iodopropylate*, f. à 107°; *iodobenzoylate*, f. à 187°; *iodacétyle*, f. à 180°,5. La *pseudo-éthylanilopyrine* (III)



huile jaune, éb.₂₀ = 233°, fournit avec C²H⁵I un iodéthylate identique à celui de l'éthylanilopyrine. Le *chloroplatinate* f. à 189°, lamelles jaunes; le dér. *nitrosé-4*, crist. vert foncé, f. à 98° (*chlorhydrate*, aig. jaunes, f. à 140° avec décomposition).

La *n-propyl-2-anilopyrine*, aig. jaune clair, f. à 50° (*chloroplatinate*, f. à 197°; *iodhydrate*, aig. f. à 173°,5; *iodométhylate*, f. à 179°; *iodéthylate*, f. à 118°; *iodopropylate*, f. à 154-155°). La *pseudo-n-propylanilopyrine*, f. à 74°; le *chloroplatinate*, f. à 156°, le dér. *nitrosé-4*, crist. verts, f. à 73° (*chlorhydrate*, f. à 129°).

La *benzyl-2-anilopyrine*, obtenue en chauffant à 150° en tubes scellés l'anilinophénylméthylpyrazol avec un excès de chlorure de benzoyle pendant 12 heures, est en aig. jaune clair, f. à 84° (*chlorhydrate*, f. à 99°; *chloroplatinate*, f. à 206°; *iodhydrate*, f. à 169°; *chromate*, f. à 172°; *iodométhylate*, f. à 137°; *iodéthylate*, f. à 149°; *iodopropylate*, f. à 159°; *chlorobenzylate*, crist. avec 2H²O, f. à 75°). La *pseudo-benzylanilopyrine*, éb.₁₈ = 260°, lamelles jaunâtres, f. à 83°, fournit un *chloroplatinate*, aig. jaunes f. à 171° et un dér. *nitrosé-4*, aig. vert clair, f. à 70° (*chlorhydrate* f. à 134°, aig. jaunes).

Par distill. de l'iodométhylate de l'iminopyrine, sous pression réduite, on obtient encore la *pseudo-iminopyrine*, huile incol. ; son dér. *nitrosé-4* est en crist. verts, f. à 139°.

F. MARCH.

Recherches sur les quinazolones (XX) ; nitro-7-méthyl-2-quinazolones-4 à partir du nitro-4-acétanthranile ; M. T. BÖGERT et W. KLABER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 807-815; 5.1908

— Description de la préparation et des propriétés d'un certain nombre de dérivés :

Nitro-7-quinazolone-4 ; $F = 276^{\circ}$. — Nitro-7-méthyl-2-quinazolone-4 ; $F = 287^{\circ}$ - 290° . — Nitro-7-méthyl-2-3-quinazolone 4 ; $F = 151^{\circ}$ - 152° . Le dérivé phényl-3 fond à 209° ; benzyl-3 à 131° - 132° , *p*-anisyl-3 à 228° ; β -naphtyl-3 à 218° - 219° . — Amino-7-méthyl-2-quinazolone-4 ; $F = 311^{\circ}$. — Nitro-7-méthyl-2-amino-3-quinazolone-4 ; $F = 223^{\circ}$. Le produit d'addition avec la phénylhydrazine fond à 230° . — Nitro-7-méthyl-2-acétamino-3-quinazolone-4 ; $F = 233^{\circ}$. La phénylhydrazone fond à 315° . — Nitro-7-méthyl-2-diacétamino-3-quinazolone-4 ; $F = 132^{\circ}$. — Dinitro-7.7'-diméthyl-2.2'-dicétotétrahydro-4.4'-diquinazolyl-3.3' ; $F = 337^{\circ}$, 5. — Nitro-7-méthyl-2-quinazolonyl-4-acétate-3-d'éthyle ; $F = 139^{\circ}$ - 140° . L'acétamide fond à 275° ; le nitrile à 207° - 208° . — Le benzoate de méthyle correspondant fond à 175° ; la benzamide à 320° - 321° ; le benzonitrile à 234° . — Nitro-4-acétamino-2-hippuronitrile ; $F = 194^{\circ}$, avec effervescence.

O. BOUDOUARD.

Sur une nouvelle base des solanées ; R. WILLSTAETTER et W. HEUBNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3869; 28.9.07). — Ces recherches portent sur une base extraite par Merck de l'*hyoscyamus muticus*. La base est inactive ; $D_{15} = 0,7941$. Liquide incolore miscible à l'eau, l'alco. et l'éther, fortement alcalin, à odeur basique et piquante, à saveur âpre, facilement entraînable par la vapeur d'eau. Eb. 169° . L'analyse conduit à la formule : $C^8H^{20}N^2$. Cet alcaloïde a les caractères d'une base tertiaire saturée ; en milieu sulfurique, il est stable vis-à-vis du permanganate ; il ne réagit pas sur le chlorure benzène-sulfonique en milieu alcalin. Ses vapeurs ne fournissent pas la réaction du copeau de sapin, et son chlorhydrate n'est pas toxique, même à doses assez élevées. Le chlorhydrate cristallise dans l'alco., $C^8H^{20}N^2 \cdot 2HCl$, prismes anhydre à réaction neutre, très sol. dans l'eau, déliquescent, f. 273° avec décomposition. Dipicrate assez sol. dans l'eau chaude d'où il cristallise en aig. fondant à 198° . Chloroplatinate $C^8H^{20}N^2 \cdot PtCl^6H^2 \cdot 2H_2O$, prismes, très sol. dans l'eau chaude, peu sol. à froid, perdant dans le vide sulfurique 2 mol. d'eau et fus. à 234° en se décomposant. Chloraurate $C^8H^{20}N^2 \cdot 2AuCl^4H$, peu sol. dans l'eau froide, facilement sol. à chaud. Prismes anhydres très sol. dans l'acétone, se ramollissant à 200° et se décomposant à 206 - 207° .

Dédoubllement avec formation de butadiène. — Le di-iodométhylate cristallise en feuillets ou aig. hygroscopiques, il est très sol. dans l'eau, assez peu sol. dans l'alc. et l'alc. méthylique, insol. dans le chlorof. Il cristallise sans altération dans la potasse concentrée et fond avec déc. à 305-308°. En distillant l'hydrate d'ammonium correspondant, il se forme un gaz absorbable par le brome et qui a été identifié avec le butadiène : on obtient un mélange des deux tétrabromures isomères. Le produit liquide de la distillation renferme de la triméthylamine et un tétraméthylldiaminobutane. La position des groupements aminés a été établie par synthèse.

Le diamino-1.4-butane a été préparé par réduction de la di-aldoxime succinique. Celle-ci se forme par la méthode de Ciamician et Zanetti (action de l'hydroxylamine sur le pyrrol) avec un rendement de 80 0/0 en employant deux mol. d'hydroxylamine au lieu de 1,16 mol. La réduction donne les meilleurs résultats en opérant à 50-60°, en milieu acéto-alcoolique et avec l'amalgame de sodium. La méthylation du diaminobutane conduit au di-sel d'ammonium quaternaire, mais celui-ci, par distillation ne donne pas le tétraméthylldiaminobutane. Il y a élimination de chlorure de méthyle, de triméthylamine et cyclisation, ce qui conduit à la N-méthylpyrrolidine. L'iodométhylate de celle-ci est très sol. dans l'alc. et l'eau, mais insol. dans le chloroforme. Prismes se décomposant au-dessus de 300°, non déliquescents. Chloraurate en prismes hexagonaux, peu sol. dans l'eau froide, très sol. dans l'acétone, insolubles dans l'alc., se décomposant à 286°.

Le dichlorure d'ammonium quaternaire dérivé du diamino-1.4-butane est identique à celui qu'on peut préparer en partant du tétraméthylldiaminobutane dérivé de l'alcaloïde. L'alcaloïde a donc la constitution : $(\text{CH}^3)_2\text{N}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{N}(\text{CH}^3)_2$.

Chlorure d'hexaméthyltétraméthylène-diammonium. Tables très sol. dans l'eau, sol. à parties égales dans l'alc. bouillant, facilement sol. dans l'alc. froid, stables à l'air. Après dessiccation dans le vide sulfurique, il renferme encore environ 2 mol. d'eau. Celles-ci sont éliminées à 125°. Le sel anhydre fond à 116-117°. Picrate, très peu sol. dans l'eau froide et l'alc. bouillant, assez sol. dans l'eau bouillante. Prismes jaune d'or, fondant à 285° avec déc. Chloroplatinate en prismes quadratiques, f. 279°, avec déc., sol. dans 7 p. d'eau bouillante, 50 p. d'eau à 20°, insol. dans l'alc. Chloraurate cristallisant dans HCl étendu, peu sol. dans l'eau bouillante, très peu sol. à froid, facilement sol. dans l'acétone, insol. dans l'alc., se décomposant à 304-309°.

Sur la putrescine (tétraméthylènediamine). Les auteurs pensent

que l'identité entre la tétraméthylènediamine-1.4 et la putrescine n'est nullement démontrée. D'après les indications mêmes de Brieger, il est fort probable que la putrescine est une base disécondaire.

E. E. BLAISE.

Une nouvelle réaction de l'albumine ; B. BARDACH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 355-358 ; 28.1.1908). — Si l'on fait agir de l'iode sur une solution albumineuse en présence d'un peu d'acétone, en milieu alcalin, la production d'iodoforme est empêchée par la présence de l'albumine, et à la place des tablettes hexagonales et des cristaux étoilés caractéristiques de ce corps, on obtient plus ou moins vite un ppté formé d'aiguilles jaunes. L'intérêt principal de cette réaction sera la recherche du complexe qui se détache de l'albumine pour fournir ces cristaux. Ceux-ci ont d'ailleurs une odeur d'iodoforme.

E. LAMBLING.

CHIMIE BIOLOGIQUE

Existence du cuivre dans les huîtres ; J. T. WILLARD (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 902-904 ; 5.1908). — D'un grand nombre d'analyses effectuées sur des huîtres de provenances diverses, il ressort que le cuivre semble être un constituant normal des huîtres ; la proportion varie de 0,005 à 0,170 0/0 de la matière sèche.

O. BOUDOUARD.

Contribution à l'étude des coaguloses ; D. LAWROW (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 1-7 ; 9.4.1907). — Poursuivant ses études sur la production des coaguloses par addition de pepsine ou de lab à des solutions concentrées de produits de la digestion pepsique des albumines (Cf. *ibid.*, t. 51, p. 1), l'auteur montre que les substances coagulogènes, c'est-à-dire productrices des coaguloses dans cette réaction, appartiennent soit au type des albumoses, soit à celui des polypeptides. Les coaguloses provenant du premier type donnent par hydrolyse des produits acides et des produits basiques ; celles du second type ne donnent que des produits acides. L'auteur annonce une étude de l'action de la pepsine et du lab sur les polypeptides de E. Fischer.

E. LAMBLING.

Contribution à la chimie de la bile. — II. Sur la force de l'acide glycocholique; S. BONDI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 8-13; 9.4.1907). — Déterminée par la méthode des conductivités électriques, la constante d'affinité de l'acide glycocholique de synthèse, dissous à raison de 1 mol. dans 750 litres d'eau, a été de $K = 0.0132$, et sa conductivité moléculaire limite, de $\mu_{\infty} = 363$. Cet acide se range donc parmi les acides organiques forts, à côté de l'acide lactique ($K = 0.0138$) et bien au-dessus de l'acide acétique ($K = 0.0018$) et des autres acides gras, comme l'acide butyrique normal ($K = 0.0015$). Les solutions concentrées des sels alcalins des acides biliaires n'ont aucune des propriétés colloïdales que présentent les savons alcalins.

E. LAMBLING.

La composition des acides nucléiques du thymus et de la laitance de hareng (II); H. STEUDEL (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 14-18; 4.9 1907). — La nouvelle méthode à l'acide nitrique de l'auteur (*ibid.*, t. 49, p. 406) a permis de montrer que la partie azotée de ces acides nucléiques est constituée par de la guanine, de l'adénine, de la thymine et de la cytosine. Le reste non azoté $C^{21}H^{44}O^{26}P^4$, que l'on obtient en retranchant 1 mol. de chacun de ces corps de la formule $C^{40}H^{57}N^{15}O^{26}P^4$ de l'acide nucléique, augmentée de $4H^2O$ nécessaires au dédoublement, n'est pas divisible par 6. Et cependant ce reste contient certainement, à côté de l'ac. phosphorique, un hydrate de carbone en C^6 , puisque avec NO^3H on obtient les acides épisaccharique et oxalique, et que la réaction presque négative du furfurole exclut la présence d'un groupe pentose. Si, au contraire, on pose dans ce reste C^{24} au lieu de C^{21} , il se résout par le calcul en ac. tétramétaphosphorique et en quatre groupes en C^6 . Or, l'auteur montre que les analyses élémentaires des divers auteurs pour l'ac. nucléique cadrent aussi bien avec la formule nouvelle $C^{43}H^{57}N^{15}O^{30}P^4$ qu'avec l'ancienne formule ci-dessus.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude des produits de dédoublement de la caséine en présence de l'acide sulfurique à 25 0/0 et de l'acide chlorhydrique fort; E. ABDERHALDEN et C. FUNK (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 19-30; 4.9.1907). — On a soutenu que l'hydrolyse des protéiques par HCl concentré fournit plus d'ac. glutamique et qu'elle est plus profonde que celle que réalise SO^4H^2 à 33 0/0 (Kutscher, *ibid.*, t. 38, p. 122). Les auteurs ont, au contraire, obtenu de part et d'autre le même rendement avec la caséine. Ils ont trouvé, en outre, parmi les produits de ces deux hydrolyses, des

anhydrides de dipeptides, à savoir la leucinimide active, l'anhydride de la *l*-phénylalanyl-*d*-alanine et l'anhydride de la *l*-leucyl-*d*-valine, cette dernière pourtant n'étant peut-être qu'un mélange de leucinimide et d'anhydride de la valine. Les acides aminés bouillis avec les acides dans les mêmes conditions que pour la caséine ne donnent pas d'anhydrides.

E. LANBLING.

Contribution à l'étude des constituants organiques du sérum ; E. LETSCHE (*Zeit. f. Phys. Ch.*, t. 53, p. 31-112 ; 4.9.1907).

— Le but principal de l'auteur a été de déterminer les constituants du reste azoté du sérum, c'est-à-dire les matériaux azotés qui restent en solution après élimination de toutes les mat. alb. coagulables (par l'alcool addit. d'un peu d'acide acétique). On a obtenu ainsi, par évaporation du filtrat alcool. de 5961 cmc. de sérum de cheval, 72^{gr},5 de résidu, contenant 0^{gr},0287 de N pour 100 cc. de sérum employé. De ce résidu on a isolé : la cholestérine typique C²⁷H⁴⁶O, accompagnée d'autres corps cholestériques ; de la choline, provenant de la lécithine et de la jécorine ; un ac. bibasique C³⁹H⁵⁹NO⁹, isolé à l'état de sel plombique ; de la lécithine, accompagnée de deux jécorines ; un corps azoté réducteur ; deux acides azotés, C⁵¹H¹²⁹NO¹⁰H⁵ et C⁶⁸H¹⁰⁵NO⁸H⁴, respectivement penta- et tétrabasiques, isolés à l'état de sel d'argent ; un acide non azoté, dont le sel d'Ag contient C³⁹H⁷⁰O⁵Ag² ; de l'urée, un corps C¹⁵H¹³N³O⁸Ca², 12H²O, de la créatine, un corps C⁴H¹²NPO⁵ et un autre dont le dérivé plombique contient C²²H³⁹N³O²⁶Pb⁷. Aucun acide monaminé ou di-aminé (arginine, lysine, histidine) n'a été rencontré dans le sérum. L'acide urique et les bases xanthiques font également défaut.

E. LANBLING.

La manière dont se comporte la *d*-alanine dans l'organisme du chien sous diverses conditions ; E. ABDERHALDEN, A. GIGON et E. S. LONDON (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 113-118 ; 4.9.1907). — Jusqu'à présent, les auteurs et leurs collaborateurs ont vainement recherché dans le sang les acides aminés résultant de l'hydrolyse digestive des protéiques *in vitro*. Poursuivant l'étude de cette question, ils ont introduit dans le bout central de la jugulaire externe du chien, de la *d*-alanine en solution dans de l'eau salée physiologique, après s'être assuré que ce corps, ajouté *in vitro* à du sang, peut être retrouvé avec de bons rendements. Or, le sang qui s'écoulait par le bout périphérique de la veine, ainsi que l'urine, contenaient chaque fois de la *d*-alanine, et, résultat inattendu, beaucoup moins chez le chien totalement ou

partiellement privé de son foie que chez les animaux normaux. Finalement, on voit que si la digestion faisait pénétrer dans la circulation des quantités importantes d'acides aminés, ou du moins d'alanine, on devrait retrouver ces acides dans le sang, ce qui n'a pas lieu.

E. LAMBLING.

Recherches comparatives sur la simplification de l'édestine par le suc pancréatique seul, et par les sucs gastrique et pancréatique ; E. ABDERHALDEN et A. GIGON (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 119-125 ; 4.9.1907). — Afin d'établir les rôles respectifs des digestions gastrique et pancréatique, les auteurs ont conduit parallèlement les trois expériences que voici : De l'édestine de semences de chanvre a été mise à digérer dans les mêmes conditions, d'une part, avec du suc gastrique, et, d'autre part, avec du suc pancréatique (activé par du suc intestinal). Après un temps donné, la digestion gastrique a été interrompue, et le liquide, neutralisé par du bicarbonate de soude, a été additionné de suc pancréatique dans les mêmes conditions que pour la digestion uniquement pancréatique. Enfin, à ce même moment, on a mis en route une autre digestion pancréatique, puis, après quelque temps et au même instant, les trois digestions ont été interrompues, et on a dosé les quantités de tyrosine et d'ac. glutamique mises en liberté, ces quantités mesurant le degré d'avancement de la digestion. La plus avancée a été la digestion dans laquelle le suc pancréatique avait agi tout le temps ; venait ensuite celle où une digestion gastrique préalable avait eu lieu, et enfin celle où le suc pancréatique avait agi seul, aussi longtemps que ce même suc, après action préalable du suc gastrique. Ici la signification de la digestion gastrique apparaissait donc, et d'autant plus nettement que la durée de l'essai avait été plus courte. Pour les réflexions très intéressantes que suggèrent aux auteurs ces résultats, voir le mém. original.

E. LAMBLING.

Sur la soie d'araignée ; E. FISCHER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 126-139 ; 4.11.1907). — Cent parties de soie sèche provenant d'une grande araignée de Madagascar (*Nephila madagascariensis*) ont fourni par hydrolyse : glycocolle, 35.13 ; d-alanine, 23.4 ; l-leucine, 1.76 ; proline, 3.68 ; l-tyrosine, 8.2 ; ac. d-glutamique, 11.7 ; ac. diaminé (en arginine), 5.24 ; NH_3 , 1.16 ; ac. gras, 0.66 ; cendres, 0.59. Défalcation faite de l'eau fixée par l'hydrolyse, les mat. org. représentent 74 0/0 de la quantité totale. Cette soie n'abandonne pas de séricine (Seidenleim des Allemands) à l'eau.

En dépit de quelques différences, il y a des analogies nombreuses entre ce produit et la fibroïne de la soie ordinaire, malgré les différences morphologiques des glandes qui les produisent.

E. LAMBLING.

Les produits d'oxydation de la cholestérine dans les organes animaux (os, sang) (II) ; J. LIFSCHUTZ (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 140-147 ; 4.11.1907). — L'auteur a montré que l'altération de la cholestérine à l'air et à la lumière, décrite par Schulze et Winterstein (*ibid.*, t. 43, p. 316), est due à la formation d'oxycholestérine $C^{26}H^{43}(OH)^2$ et au précurseur éthéré de celle-ci, à savoir le corps $(C^{26}H^{43}O)^2O$, composés qui, en sol. dans l'ac. acétique glacial, donnent avec SO^4H^2 des réactions colorées à spectre caractéristique (*ibid.*, t. 50, p. 436). Il démontre maintenant que ces produits d'oxydation existent aussi dans la graisse du tissu osseux et dans le sang.

E. LAMBLING.

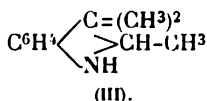
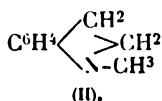
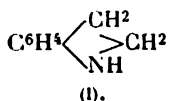
Nouvelles recherches sur la digestion normale des protéiques dans le tube digestif du chien (III) ; E. ABDERHALDEN, K. von KOEROESY et E. S. LONDON (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 148-163 ; 4.11.1907). — Des chiens, munis de fistules à différents niveaux du tube digestif, ont reçu de la gliadine et on a dosé l'azote coagulable, l'azote non coagulable et les acides aminés contenus dans le chyme fourni par la fistule. Pour le détail des résultats, voyez le mém. original. En outre, un chien à fistule gastrique ayant reçu de la glyccollyl-*l*-tyrosine, on a constaté que, très vraisemblablement, ce dipeptide n'est pas dédoublé dans l'estomac. Enfin, on a suivi le sort, dans l'intestin, des dipeptides *dl*-leucyl-*dl*-phénylalanine, *dl*-alanyl-*dl*-phénylalanine et glyccollyl-*dl*-phénylalanine.

E. LAMBLING.

Goutte et rein atrophique. Excrétion d'acide urique et de bases puriques dans l'urine et dans les excréments du gouteux avec lésions rénales ; TOLLENS (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 164-180 ; 4.11.1907). — Observation de deux gouteux avec rein atrophique chez lesquels on a étudié l'élimination de l'acide urique endogène et de l'acide exogène apporté par de l'extrait de viande. La conclusion est que la lésion rénale ralentit et diminue l'excrétion de l'acide et intervient donc comme facteur important dans la formation de dépôts uratiques. L'étude de l'excrétion des purines par les fèces n'a pas conduit à des résultats nets.

E. LAMBLING.

Sur un pigment urinaire vert, dérivé de l'indol ; A. BENE-DICENTI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 181-191 ; 15.10.1907). — L'indoline ou dihydro-indol (I), et surtout ses dérivés méthylés, la *n*-méthylindoline (II) et l' $\alpha.\beta.\beta$ -triméthylindoline (III) ont une toxicité médiocre chez le lapin et le chien. Introduite dans l'organisme *per os* ou sous la peau, l'indoline passe à l'état d'indoxyle, car les urines fournissent des quantités considérables d'indigo. Après ingestion ou injection de triméthylindoline ou de *n*-méthylindoline, l'urine, traitée par son vol. de HCl fort, donne un pigment rouge, mais tandis qu'avec le triméthylindol, l'urine reste inaltérée à l'air et continue à donner par HCl ce pigment rouge, avec la *n*-méthylindoline, elle verdit et abandonne finalement à l'alcool amylique un très beau pigment vert. Le *n*-méthylindol ingéré donne le même pigment. Ce corps n'a pas pu être analysé encore, mais toutes ses réactions sont identiques à celle de la *n*-méthylindigotine, c'est-à-dire d'une indigotine méthylée à l'un des deux N et que l'auteur a préparée synthétiquement.



E. LAMBLING.

De l'influence de quelques acides minéraux et organiques sur l'autolyse du foie ; M. ARINKIN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 192-214 ; 15.10.1907). — Tous les acides minéraux (HCl, SO^4H^2 , PO^4H^3) et organiques (ac. succinique et lactique) étudiés ont favorisé, dans l'autolyse du foie, l'action des diastases protéolytiques. Cette action croît avec la quantité d'acide, mais passe par un optimum. Au point de vue quantitatif, il y a des différences notables entre l'action des divers acides.

E. LAMBLING.

Sur le chimisme de la digestion dans l'organisme animal (XII) ; E. S. LONDON et W. W. POLOWZOWA (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 240-245 ; 15.10.1907). — Un chien de 25^{kg}, 2, porteur d'une fistule gastrique, a reçu des quantités variables de viande de cheval divisée (de 100 à 1000 et 2485 gr.) et après 3 h. le contenu stomacal ayant été extrait par la fistule, on a déterminé quelles sont les quantités absolues et relatives d'azote qui restent dans l'estomac et celles qui l'ont quitté, selon le poids de viande consommé. Pour le détail de ces résultats, voy. le mém. original. On a constaté, en outre, que pour une masse suffisante d'aliments,

le procès digestif ne s'opère qu'à la périphérie de la masse, là où elle est en contact avec la muqueuse, le centre restant pendant longtemps à l'abri de toute action.

E. LAMBLING.

Sur le chimisme de la digestion dans l'organisme animal (XIII) ; E. S. LONDON (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 246-250 ; 15.10.1907). — Description avec figures de divers procédés opératoires employés par l'auteur pour l'étude de la digestion chez le chien.

E. LAMBLING.

Sur le chimisme de la digestion dans l'organisme animal (XV) ; E. LONDON et W. W. POLOWZOWA (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 403-410 ; 15.10.1907). — *Sur la manière dont se comporte la viande dans l'estomac.* De même que l'ovalbumine et le pain, la viande quitte l'estomac, chez le chien, sans avoir fourni à la résorption stomacale des quantités appréciables d'azote.

E. LAMBLING.

Sur le chimisme de la digestion stomacale (XVI) ; E. LONDON et W. W. POLOWZOWA (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 429-452 ; 22.11.1907). — Les auteurs ont suivi sur des chiens porteurs de fistules à divers niveaux de l'intestin la résorption des protéiques, des graisses et des hydrates de carbone.

E. LAMBLING.

Nouvelle contribution à l'étude de la marche du dédoublement diastasique des polypeptides ; E. ABDERHALDEN et A. GIGON (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 251-279 ; 15.10.1907). — L'un des auteurs a montré avec Kœlker combien il est commode de suivre au polarimètre le dédoublement diastasique de certains polypeptides (*ibid.*, t. 51, p. 294). Les nouveaux essais ont porté sur la *d*-alanyl-*d*-alanine et surtout sur la glycocollyl-*L*-tyrosine, qui étaient dédoublées par le suc de levure. Le résultat capital a été que tous les acides aminés optiquement actifs et naturels, c'est-à-dire pris tels que les fournit l'hydrolyse des protéiques, retardent le dédoublement de la glycocollyl-*L*-tyrosine, lorsqu'on les ajoute au liquide mis en digestion. Ces acides sont la *d*-alanine, la *L*-valine, la *L*-leucine, la *L*-sérine, la *L*-phénylalanine, l'ac. *d*-glutamique, le *d*-tryptophane, l'ac. *L*-diaminotrioxydodécanique. Le glycocolle, qui est inactif, ne retarde presque pas. La *L*-alanine et la *d*-leucine, c'est-à-dire les antipodes optiques des acides naturels de ce nom, sont sans action ; la *L*-alanine a même plutôt une action favorisante. Les racémiques tels que la *dl*-alanine, la *dl*-leucine ralentissent aussi, mais moins. La *L*-tyrosine, qui résulte du dédoublement de la glycocollyl-*L*-tyrosine, arrête aussi très fortement, mais

cette action cesse sitôt que l'acide en question sort du champ de la réaction par cristallisation, et à chaque cristallisation succède une reprise de l'activité du dédoublement.

Ces résultats sont importants surtout dans deux directions. Ils apportent d'une part une confirmation à l'idée souvent émise qu'il y a combinaison de la diastase avec le corps à dédoubler et aussi avec les produits de ce dédoublement, et que, dans ces combinaisons, la configuration optique du corps avec lequel se combine la diastase aurait une influence déterminante. Au point de vue physiologique, ils font prévoir, d'autre part, que la durée de la digestion doit être beaucoup moins grande *in vivo* que *in vitro*, car, dans le second cas, le nombre des acides aminés mis en liberté et pouvant retarder ce phénomène est considérable, tandis que, dans l'intestin, l'absorption élimine rapidement ces acides.

E. LAMBLING.

Nouvelles recherches sur la dégradation de quelques polypeptides par les globules rouges et par les plaquettes sanguines du sang de cheval ; E. ABDERHALDEN et H. DEETJEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 280-293 ; 15.10.1907). — Les auteurs ont montré précédemment que la purée des globules rouges du sang de cheval dédouble un certain nombre de polypeptides, mais sans pouvoir déterminer à ce moment dans quelle mesure les globules blancs et les plaquettes sanguines interviennent dans ce phénomène (*ibid.*, t. 51, p. 334). En faisant passer du sang de cheval à travers une couche de feutre ou, mieux encore, une couche d'ouate, ils ont obtenu une purée globulaire exempte de leucocytes et de plaquettes. Par des centrifugations fractionnées, ils ont aussi réussi à isoler des plaquettes.

Les globules rouges dédoublent nettement en huit jours la glycocollyl-tyrosine et aussi le *dl*-alanylglycocolle. Le plasma et le sérum sont sans action, mais accélèrent celle des globules. Les plaquettes se comportent de même, et leur action est plus énergique encore. Les essais avec de la lymphe et du pus stérile (obtenu par injection d'essence de térébenthine sous la peau) ne sont pas encore définitifs. Enfin, les globules rouges de chien, de mouton et de lapin ont, comme ceux du cheval, un pouvoir peptolytique.

E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comportent quelques polypeptides vis-à-vis du plasma et du sérum de cheval ; E. ABDERHALDEN et B. OPPLER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 294-307 ; 15.10.1907). — Le plasma et le sérum de cheval ne dédoublent pas la glycocollyl-

L-tyrosine, ou du moins leur action est si faible qu'elle s'explique sans effort par la destruction d'un certain nombre de globules et de plaquettes, dont les principes actifs ont passé dans le sérum. La glycocollyl-*dl*-leucine n'est pas atteinte non plus, et la glycocollyl-*dl*-alanine et le glycocollyl-glycocolle le sont très peu. Au contraire, le *dl*-alanylglycocolle et plusieurs tripeptides (diglycocollyl-glycocolle, *dl*-alanyl-glycocollyl-glycocolle) et un tétrapeptide (triglycocollyl-glycocolle) sont fortement dédoublés. Ce résultat éveille l'espoir que la grande classe des diastases protéolytiques pourra être résolue en une série d'agents, dont chacun est adapté à un échelon déterminé de la simplification des protéiques. — Le travail contient aussi la description du procédé de préparation de la glycocollyl-*L*-tyrosine que les auteurs obtiennent maintenant à l'état cristallisé. F. 176-179° (corr.) pour le produit séché à 105°.

E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comportent le sérum sanguin et l'urine vis-à-vis de la glycocollyl-*L*-tyrosine dans certaines conditions ; E. ABDERHALDEN et F. RONA (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 308-314 ; 15.10.1907). — Le plasma et le sérum ne dédoublant pas la glycocollyl-*L*-tyrosine (chez l'homme comme chez le cheval), il était intéressant de rechercher si ce pouvoir peptolytique apparaît, au contraire dans le sérum de certains malades. Dans deux cas d'anémie grave, deux cas de fièvre typhoïde, un cas de néphrite et un de cancer, le sérum a dédoublé le peptide en question. Le résultat a été négatif pour des malades atteints de goutte, pneumonie, phthisie, et pour d'autres cancéreux et néphritiques. L'urine de l'homme et du chien n'a pas de pouvoir peptolytique. — Le travail se termine par des recherches sur ce pouvoir dans l'urine du chien après ingestion de pancréatine (*Rhenania*) et de pancréone (*Rhenania*).

E. LAMBLING.

Études sur la dégradation de la caséine par le suc pancréatique ; E. ABDERHALDEN et C. VOEGTLIN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 315-319 ; 15.10.1907). — L'un des auteurs (A.) a montré avec B. Reinbold que, dans l'hydrolyse de l'édestine par du suc pancréatique activé, la totalité de la tyrosine est détachée de la molécule dès le 2° jour, tandis que, au 16° jour, les 2/3 seulement de l'ac. glutamique sont libérés (*ibid*, t. 44, p. 284, et t. 46, p. 159). Avec la caséine, on observe le même phénomène. La tyrosine est détachée rapidement et complètement, tandis que le départ de l'ac. glutamique ne se fait que peu à peu, plus rapidement cependant qu'avec l'édestine.

E. LAMBLING.

Études sur l'autolyse du foie ; E. ABDERHALDEN et O. PRYM (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 320-325 ; 15.10.1907). — Bien que dans l'autolyse du foie la réaction du biuret disparaisse de bonne heure, la protéolyse est loin d'être complète à ce moment. Ainsi, tandis que l'hydrolyse par HCl fumant donne, pour 100 gr. de protéiques du foie calculés à l'état sec, 45^{gr},8 d'ac. aminés, l'autolyse en fournit après 10 jours 1^{gr},85, après 20 j. 5^{gr},5, après 30 j. 10^{gr},1, après 50 j. 20^{gr},2, après 60 j. 29^{gr},1. Les deux procès ne sont pas, au surplus, tout à fait comparables, car l'autolyse fournit beaucoup plus de NH³ que l'hydrolyse par HCl. E. LAMBLING.

Sur les conditions de résorption des acides aminés introduits dans le tube digestif ; E. ABDERHALDEN, O. PRYM et E. S. LONDON (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 326-333 ; 15.10.1907). — Des chiens, munis de fistules à différents niveaux du tube digestif, ont reçu de la viande additionnée de divers acides aminés, glyco-colle, *D*-alanine et *DL*-leucine, et l'on a ensuite dosé ces acides dans le chyme recueilli par la fistule. Le résultat a été que les acides aminés introduits *per os* peuvent être retrouvés pendant longtemps encore dans l'estomac, et qu'ils quittent cet organe en majeure partie, peut-être en totalité, par la voie du pylore. Dans l'intestin, au contraire, l'absorption est très rapide. Ainsi un chien ayant reçu 500 gr. de viande avec 5 gr. de leucine, on ne trouva que 0^{gr},5 de ce corps dans le chyme fourni pendant les 8 h. suivantes par une fistule située à 1 mm. en avant du cæcum. L'absorption du glyco-colle est particulièrement rapide. E. LAMBLING.

Dégradation du diglycollyl-glyco-colle et de la base du biuret dans le tube digestif du chien ; E. ABDERHALDEN, E. S. LONDON et C. VOEGTLIN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 334-339 ; 15.10.1907). — On sait que le glycollyl-glyco-colle, que le suc pancréatique n'attaque que faiblement *in vitro*, est dédoublé énergiquement par le suc intestinal et sans doute par l'érepsine de ce suc (Abderhalden et Teruuchi, *ibid.*, t. 49, p. 1). En faisant ingérer de la viande additionnée de diglycocollyl-glyco-colle ou de la base du biuret (éther éthylique du triglycocollyl-glyco-colle ou base de Curtius) à des chiens munis d'une fistule pylorique, duodénale ou jéjunale, etc., les auteurs ont constaté que, dans l'estomac, ces peptides sont à peine touchés, mais que déjà dans le duodénum ils sont énergiquement dédoublés, enfin que, plus bas, la résorption des produits de ce dédoublement est sans doute très rapide. E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comporte l'urobiline dans l'organisme du lapin ; G. FROMHOLDT (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 340-348 ; 15.10.1907). — Des lapins, nourris de carottes et qui n'excrétaient d'urobiline ni par les urines, ni par les fèces, ont reçu *per os*, sous la peau ou dans les veines, de l'urobiline extraite d'excréments humains par divers procédés décrits avec détail. Quand l'introduction a lieu *per os*, l'urine ne contient pas d'urobiline, mais elle en renferme de notables quantités après injection sous la peau et surtout dans les veines. La stérilisation détruit l'urobiline dans l'urine, mais non dans les solutions aqueuses de ce pigment.

E. LAMBLING.

La digestion des graisses dans l'organisme animal (II) ; S. LEVITES (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 349-355 ; 15.10.1907). — D'un précédent travail (*ibid.*, t. 49, p. 273), l'auteur a conclu que l'absorption des graisses a lieu à l'état d'acides gras ou de savons. Il étudie maintenant, chez deux chiens porteurs respectivement d'une fistule à 1 mm. et à 1 cm. en avant du cæcum, l'absorption des acides oléique, palmitique et stéarique à l'état libre et à l'état de savons de soude. L'état de division de l'acide gras ingéré exerce une grande influence. Ont été résorbés au niveau de la fistule jéjunale : pour l'ac. stéarique, 19.15 ; pour l'ac. palmitique, 63.0, et pour l'ac. oléique, 83.15 0/0 ; pour le stéarate de sodium, 53.47, pour le palmitate, 67.28, et pour l'oléate, 90.60 0/0, et au niveau de la fistule cæcale : ac. stéarique, 35.06 ; ac. palmitique, 78.30, et ac. oléique, 98.20 0/0 ; palmitate de sodium, 89.66, stéarate, 86.65 0/0 et oléate, résorption totale. Quant à la glycérine, elle a déjà disparu au niveau du jéjunum.

E. LAMBLING.

Sur le chimisme de la digestion dans l'organisme animal (XIV) ; M. H. NEMSER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 356-364 ; 15.10.1907). — L'auteur a étudié la résorption de l'alcool sur 8 chiens mis à sa disposition par E. S. London et porteur chacun d'une fistule située à des niveaux différents du tube intestinal. Les animaux étaient à jeun depuis 24 h. et recevaient de 100 à 200 cc. d'alcool à 20 0/0, avec ou sans aliments. On a constaté ainsi une résorption de 20.8 0/0 dans l'estomac, terminée déjà en 1 heure, de 8.7 0/0 dans le duodénum, de 52.7 0/0 dans le jéjunum, de 17.8 0/0 dans l'iléon.

E. LAMBLING.

Sur la cire des bourdons (II) ; E. E. SUNDWIK (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 365-369 ; 15.10.1907). — L'auteur a extrait de la

cire des bourdons un alcool auquel il a d'abord donné la formule $C^{34}H^{70}O$ (*ibid.*, t. 26, p. 56). Ses nouvelles analyses du corps recristallisé dans l'acétone, complétées par des déterminations cryoscopiques, le conduisent maintenant à l'expression $C^{32}H^{68}O$, c'est-à-dire à la formule de l'alcool psyllique trouvé dans l'excrétion d'un hémiptère (*Psylla alni*). Les deux corps ont des propriétés identiques.

E. LAMBLING.

Sur les phosphatides du jaune d'œuf (1); M. STERN et H. THIERFELDER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 370-385; 15.10.1907).

— Les auteurs ont commencé, avec des précautions spéciales pour éviter les altérations par l'air et la lumière, l'étude des phosphatides du jaune d'œuf. L'emploi de véhicules parfaitement exempts d'eau, agissant sur des matériaux tout à fait secs, est particulièrement indispensable. Ils ont isolé ainsi : 1° une substance soluble dans l'éther et dans l'alcool, qui n'est sûrement pas un corps unique ($P : N = 1 : 1.16$); 2° une substance diff. soluble dans l'alcool ($P : N = 1 : 0.77$ et $1 : 0.96$); 3° une substance diff. sol. dans l'éther ($P : N = 1 : 1.19$), diaminophosphatide qui se rapproche peut-être de celui qu'Erlandsen (*ibid.*, t. 54, p. 71) a isolé du muscle.

E. LAMBLING.

Le glycogène dans le placenta humain. Marche et mécanisme de sa disparition après la délivrance. Signification médico-légale; G. MOSCATI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 386-397; 15.10.1907). — Le placenta frais renferme de 0.49 à 0.58 0/0 de glycogène, soit en tout environ 2^{gr},5 à 3 gr. Au bout de 24 heures, ce corps a disparu, avant le début des phénomènes de putréfaction. L'addition d'antiseptiques (toluène, chloroforme) ne change rien à ces phénomènes. L'auteur discute ensuite la question de la cause de cette consommation du glycogène et montre enfin quel parti on pourrait tirer de ses résultats en médecine légale.

E. LAMBLING.

Recherches comparatives sur la teneur en tyrosine, glyco-colle et acide glutamiques, des œufs fécondés pris à des degrés divers de leur développement; E. ABDERHALDEN et M. KEMPE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 398-402; 15.10.1907). — Des œufs fécondés, débarrassés de la coquille et de la membrane coquillière, puis épuisés par l'alcool et l'éther, sont soumis à l'hydrolyse sulfurique à chaud, et on dose les quantités de tyrosine, de glyco-colle et d'acide glutamique, en partant d'œufs non cou-

vés, d'œufs couvés arrivés au 10^e jour et d'œufs couvés arrivés au 20^e jour. On a trouvé ainsi pour 100 gr. de mat. protéique respectivement : ac. glutamique, 12^{sr},8-13^{sr},5 et 12^{sr},52; tyrosine, 1^{sr},82-2^{sr},11 et 2^{sr},25; glycocolle, 1^{sr},20-1^{sr},45 et 1^{sr},35. Il n'y a donc eu d'augmentation appréciable que pour la tyrosine, et encore doit-elle être attribuée peut-être aux imperfections de la méthode.

E. LAMBLING.

Sur l'acide nucléique du placenta humain; T. KIKKOJI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 401-414; 15.10.1907). — L'acide nucléique du placenta humain ressemble beaucoup à l'acide thymonucléique. Hydrolysé par l'acide sulfurique étendu et chaud, il donne des corps humiques, de l'ac. lévulique, de la guanine, de la xanthine, de l'adénine, de l'hypoxanthine, de la cytosine et de la thymine.

E. LAMBLING.

Sur la production d'acide lactique droit pendant l'autolyse des organes animaux; T. KIKKOJI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 415-418; 15.10.1907). — L'autolyse de la rate de bœuf fournit de notables quantités d'acide lactique droit (caractérisé par son sel de zinc), qui disparaît plus ou moins complètement quand on prolonge le phénomène.

E. LAMBLING.

Sur la précipitation spontanée, dans le lait, d'une combinaison de caséine; L. PRETI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 419-420; 15.10.1907). — Du lait conservé stérile pendant des années, par addition de chloroforme, laisse précipiter un mélange de phosphate et de caséinate de calcium, mais on n'a pu déterminer s'il s'agit de caséine ou de paracaséine. L'auteur passe en revue, à ce propos, les caractères différentiels de ces deux protéiques.

A. LAMBLING.

Sur la détermination alcalimétrique de l'acide phosphorique d'après Neumann; J. P. GREGERSEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 453-463; 22.11.1907). — La méthode en question, usitée surtout pour la détermination de P dans les produits organiques, consiste à détruire la mat. org. par les acides sulfurique et azotique (c'est-à-dire par la méthode azoto-sulfurique de A. Gautier) et à précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammonium. Ce ppté est ensuite lavé, bouilli avec un volume connu de soude titrée pour chasser l'ammoniaque, et titré en retour par de l'acide sulfurique en présence de phtaléine. L'auteur

montre quelles sont les précautions à prendre pour que le ppté ait bien une composition constante. et il démontre par des dosages de contrôle l'exactitude du procédé.

E. LAMBLING.

Recherches sur les échanges nutritifs azotés chez un alcaptonurique; E. ABDERHALDEN et B. BLOCH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 464-483; 22.11.1907). — Mettant à profit l'anomalie de désassimilation que représente l'alcaptonurie, les auteurs se sont proposés d'étudier ces trois questions. 1° Le surplus d'azote que l'on peut enlever à un organisme par l'introduction de grandes quantités de liquide provient-il de la désassimilation d'un surplus d'albumine ou du simple entraînement de déchets azotés restés en dépôt dans les tissus? Les résultats obtenus par les auteurs sont en faveur de cette 2° hypothèse. 2° L'azote éliminé par l'urine provient-il en majeure partie directement des aliments, ou, au contraire, résulte-t-il de la désassimilation des protéiques des tissus? 3° Dans quelle mesure la gélatine employée telle quelle, ou additionnée des acides aminés qui lui manquent ou qu'elle ne contient qu'en petite quantité, peut-elle remplacer l'albumine? Ces deux dernières questions n'ont pas pu recevoir de réponse précise.

E. LAMBLING.

Recherches sur l'hypothermolysine; G. OLIVI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 484-495; 22.11.1907). — Le froid (+1° à +2°) modifie les globules rouges d. telle façon que ceux-ci ne sont plus en état de fixer l'hémolysine normale, mais ils deviennent capables de provoquer la formation d'un anticorps spécifique pour les globules refroidis (hypothermolysine). Pour le surplus, voyez le mém. original.

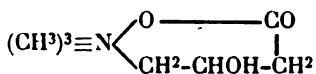
E. LAMBLING.

Contribution à l'étude des constituants sulfurés du système nerveux; W. KOCH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 496-507; 22.11.1907). — Le soufre contenu dans le tissu nerveux est classé par l'auteur en quatre fractions. 1° Il appelle S₁ le soufre des lipoides; dans cette fraction, S₁ se trouve le protagon qui contient 0.88 O/0 de S et qui est constitué d'après l'auteur par de la lécithine liée à de la cérébrine par un groupement sulfuré. L'auteur indique à ce propos la quantité de soufre lipoidique contenu dans les divers tissus. — 2° S₂ est une fraction de *soufre neutre* constituée par des sulfates minéraux et des combinaisons analogues à la taurine. — 3° S₃ est constitué aussi par des sulfates minéraux et par des substances organiques sulfurées (gélatine?). — 4° S₄ est le soufre

que l'auteur appelle protéique et qui est fourni par la neurokératine, la nucléoprotéine et par deux globulines. E. LAMBLING.

Sur la formation de bases pyrimidiques à partir des corps puriques; H. STEUDEL (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 508-513; 22.11.1907). — Burian a soutenu que dans l'hydrolyse des acides nucléiques les bases pyrimidiques peuvent prendre naissance à partir des bases puriques (*ibid.*, t. 51, p. 438). L'auteur a repris l'expérience faite à ce sujet par Burian, mais il n'a pu confirmer cette conclusion. E. LAMBLING.

Contribution à l'étude des matières extractives des muscles (IX); R. KRIMBERG (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 514-525; 22.11.1907). — Sur la question de la constitution de la carnitine. Réduite par l'acide iodhydrique, la carnitine fournit la γ -triméthylbutyro-bétaïne que l'auteur a identifiée avec le produit de synthèse de même nom. La carnitine devient donc la triméthoxybutyro-bétaïne, dans laquelle la position de l'oxhydryle seule reste indéterminée :



E. LAMBLING.

Sur les combinaisons des protamines avec d'autres matières albuminoïdes; A. HUNTER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 526-538; 22.11.1907). — Kossel a montré que diverses protamines (salmine, clupéine, cycloptérine, scombrine et sturine) donnent en milieu alcalin des pptés avec d'autres protéiques (*D. med. Woch.*, 1894, n° 7). Voici quelles sont les quantités des divers protéiques qui se combinent avec 1 p. de clupéine : ovalbumine, 4.1; gélatine, 4.8; héli-élastine, 5.2; caséine, 2.5; édestine, 8.5. L'alcali-albumine est aussi pptée. L'élastine-peptone, la deutéro-albumose, l'histopeptone et un certain nombre de di- et de tripeptides n'ont pas donné cette réaction. E. LAMBLING.

Sur l'acide guanylique du pancréas; H. STEUDEL (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 539-544; 22.11.1907). — On sait que Bang a extrait du nucléoprotéide du pancréas un ac. nucléique ne contenant que de la guanine et pas d'adénine et qu'il a appelé ac. guanylique (*ibid.*, t. 24, p. 133, et t. 31, p. 411), conclusions que contestent nettement O. von Fürth et Jerusalem (*Beitr. chem. Phys.*, t. 10, p. 174). L'auteur montre que, par le procédé qu'ils ont employé, les deux auteurs précités ne pouvaient pas obtenir l'acide de Bang, que cet

acide existe réellement et présente à peu près les propriétés décrites par Bang, sauf qu'il ne fournit pas de glycérine. Le pancréas contient, en outre, un vrai acide nucléique donnant de la guanine et de l'adénine et que l'on peut préparer d'après le procédé de Neumann.

E. LAMBLING.

La teneur en glycogène des muscles humains et la diminution de cette teneur après la mort ; G. MOSCATI (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 337-344 ; 10.1907). — Ces déterminations ont été faites sur des masses musculaires fournies par des opérations chirurgicales. Les muscles des membres contiennent près de la racine du membre 0.58 à 0.88, près des extrémités 0.305 à 0.385, en moyenne 0.40 0/0 de glycogène. A 15°, la disparition du glycogène, complète en 100 h., est deux fois plus rapide qu'à 0°. Les antiseptiques ralentissent le phénomène, mais ne l'arrêtent pas. On pourrait utiliser ces données en médecine légale.

E. LAMBLING.

Sur la constitution de l'acide inosique et du pentose musculaire ; F. BAUER (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 345-357 ; 10.1907). — Après un historique complet de la question, l'auteur expose avec détails un nouveau procédé de préparation de l'acide inosique, puis il montre que l'hydrolyse de ce corps ne fournit d'autres produits que l'acide phosphorique, l'hypoxanthine et une pentose (1 moléc. de chacun) :



La formule de constitution que l'on peut provisoirement adopter pour l'ac. inosique serait donc celle-ci :



L'extrait de viande débarrassé de l'ac. inosique contient encore un pentose, dont l'osazone est identique à celle que donne le pentose séparée de l'acide.

E. LAMBLING.

Sur les peroxydases animales ; E. von CZYHLAZ et O. von FUERTH (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 358-389 ; 10.1907). — Après avoir montré quelles sont les causes d'erreur qui rendent difficile la recherche des peroxydases dans les tissus et après avoir justifié la technique adoptée (emploi de solutions d'ac. gaïaconique pur et de H^2O^2 pour les tissus et liquides exempts d'hémoglobine, et pour les tissus contenant du sang, séparation

de l d'une solution acidifiée de IK en présence de H^2O^2), les auteurs montrent que les éléments cellulaires du pus, de la moelle osseuse, de la rate, des glandes lymphatiques, du sperme, contiennent une peroxydase vraie (au sens de Bach et Chodat), qui n'existe pas dans les liquides ambiants et que les solutions saines enlèvent en partie à ces cellules. Le pus ne donne pas de réaction avec l'ac. gaïaconique en l'absence d'un peroxyde : il ne contient donc pas d'« oxydase indirecte ». Les auteurs décrivent ensuite un procédé de mesure de l'action des oxydases animales fondé sur le dosage spectrophotométrique du vert malachite produit par l'oxydase agissant sur une solution de la leucobase de ce vert. Avec ce procédé, ils ont pu suivre la marche de l'action des oxydases et étudier d'autres problèmes encore, dont le détail ne peut être donné ici. Pour les autres questions traitées par les auteurs, voyez aussi le mémoire original.

E. LAMBLING.

Sur l'activation et la réactivation de la stéapsine pancréatique ; Hedwig DONATH (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 390-410; 10.1907). — L'activation de la stéapsine pancréatique par les cholates (cholalates) croît avec la quantité de sel biliaire ajoutée, mais seulement jusqu'à une certaine limite. Il semble que l'on est en présence d'une certaine provision d'un zymogène que le sel biliaire active peu à peu et qui va s'épuisant. Une activation, par les cholates, du phénomène inverse de synthèse des graisses n'a pas pu être saisie. Les préparations de stéapsine peuvent se modifier spontanément de telle façon que leur activité va croissant, tandis que la possibilité d'activation par les cholates va diminuant. La présence, dans la muqueuse intestinale, d'une kinase activant la stéapsine n'a pas pu être démontrée. La lipase du ricin n'est pas activée par l'acide cholalique. De la stéapsine pancréatique, rendue inactive par chauffage à 63-64°, peut être partiellement réactivée par addition de sérum de cheval, et l'agent de cette réactivation est thermolabile. Chauffée à 77-80°, la stéapsine pancréatique ne peut plus être réactivée par le sérum, mais, même après chauffage à 70-100°, elle exerce une action d'arrêt sur la stéapsine active. Il semble donc que la stéapsine naît d'un zymogène inactif et qu'elle se compose d'une partie thermolabile et d'une partie thermostable.

E. LAMBLING.

Sur les proportions et sur la signification physiologique de la fraction de l'acide oxyprotéique de l'urine ; W. GINSBERG (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 411-446; 10.1907). — L'auteur donne une méthode permettant de doser dans l'urine

la fraction de l'azote total qui appartient au groupe oxyprotéique, c'est-à-dire à ces acides azotés complexes, pptables par l'acétate mercurique et dont les sels de baryum sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Pour le détail de cette méthode, voyez le mém. original. L'urine normale contient de 3.1 à 5 0/0 de son N total sous la forme de ces acides dont le poids absolu est à peu près de 1.5 à 3.5 gr. par litre d'urine et dépasse donc celui de tous les autres matériaux azotés, l'urée exceptée. Cette fraction oxyprotéique de l'azote total est remarquablement constante chez l'homme, même dans l'état pathologique, plus constante encore chez le chien, même pendant le jeûne prolongé et aussi avec les alimentations les plus variées. Chez d'autres espèces, cheval, lapin, oie, ces relations quantitatives se retrouvent sensiblement les mêmes. Ce n'est que dans l'empoisonnement par P que la fraction oxyprotéique de l'azote total est notablement augmentée. Les substances du groupe oxyprotéique donnent par hydrolyse de la leucine et sans doute encore d'autres acides aminés ; elles dialysent facilement et doivent être considérées comme étant des produits de désassimilation des protéiques, peut-être des polypeptides.

E. LAMBLING.

Sur les relations de l'autolyse avec la dégénérescence graisseuse des cellules ; P. SAXL (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 447-461 ; 10. 1907). — Du P jaune, ajouté *post mortem* à des organes, hâte l'autolyse de ceux-ci. Il n'y a pas production de nouvelles quantités d'acides gras élevés, contrairement à ce qui a été affirmé, ni pendant l'autolyse d'organes sains, ni pendant l'autolyse d'organes atteints par P pendant la vie, ni enfin pendant l'autolyse accélérée provoquée par addition de P à des organes *post mortem*. En injectant par un rameau de la porte des émulsions de P dans de l'eau toluolée ou fluorée, on réussit à provoquer dans des foies extraits de l'animal une « infiltration graisseuse » des cellules présentant l'aspect histologique de la dégénérescence du foie après intoxication par P, résultat déjà observé par Mavrakakis (*Arch. f. Anat. u. Physiol.*, 1904, p. 95). Toutefois il n'y a pas là production de graisses nouvelles, mais simplement mise à nu de graisses déjà présentes, phénomène qu'on doit sans doute mettre en relation avec l'accélération de l'autolyse produite par P.

E. LAMBLING.

Contribution à la technique des recherches sur l'absorption des graisses dans des anses intestinales isolées ; O. von FUERTH

et J. FUCHS (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 462-472; 10.1907). — Exposé de la technique proposée par les auteurs et d'un certain nombre de résultats.

E. LANBLING.

Sur le diabète phlorizique ; K. GLAESSNER et E. P. PICK. (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 10, p. 473-489; 10.1907). — Les auteurs ont constaté que, dans cette forme de diabète, les acides aminés (glycocolle, alanine, asparagine et, à un moindre degré, leucine et ac. aspartique) augmentent la quantité du sucre urinaire. En ce qui concerne le point d'attaque de la phlorizine, les auteurs ont montré que ce glucoside se retrouve même en petites quantités dans le sang et les organes, qu'il arrive donc intact au rein, qu'on ne le retrouve plus, au contraire, dans le foie et le sang ni par voie chimique, ni par voie physiologique, et même à des doses de 3 gr., chez les animaux néphrectomisés. Pour que la phlorizine reste intacte, la présence du rein est donc nécessaire.

E. LANBLING.

Contribution à la chimie de la putréfaction ; D. ACKERMANN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 1-31; 10.12.1907). — Après avoir montré les transformations qu'ont subies les méthodes de recherches des bases de putréfaction, l'auteur décrit avec détails celle qu'il a employée (méthode de Kutscher) et qui lui a permis de retirer du liquide de putréfaction du tissu pancréatique trois bases nouvelles, la *marcitrine* $C^8H^{10}N^3$, la *putrine* $C^{11}H^{16}N^2O^3$ et la *putridine*, qui présente la même formule brute que la putrine, mais qui en diffère néanmoins.

E. LANBLING.

Pepsine et chymosine ; J. W. A. GEWIN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 32-79; 10.12.1907). — De ce mémoire très long et qui se prête mal à un extrait, on ne retiendra que les points que voici. L'auteur démontre que les conclusions de Pawlow (*ibid.*, t. 42, p. 415) relativement à l'identité de la pepsine et de la chymosine restent intactes, et notamment qu'elles ne sont nullement atteintes par les expériences de Schmidt-Nielsen (*ibid.*, t. 43, p. 92). La chymosine et la parachymosine (du porc), séparées par Bang (*Arch. de Pflüger*, t. 79, p. 425), sont identiques. La coagulation labique du lait n'est que le premier stade de l'action protéolytique de la pepsine sur la caséine, stade qui échappe quand il s'agit des autres protéiques, qui se manifeste, au contraire, d'une manière spéciale, quand il s'agit de la caséine, parce que celle-ci fournit au début de son dédoublement protéolytique la paracaséine qui, en

présence des sels de chaux, donne le caillot de fromage. Mais si les sels de chaux manquent et si les ions H sont présents en nombre suffisants, la protéolyse suit son chemin habituel. La singularité de l'action dite labique n'est donc pas dans la diastase; elle est dans la caséine. Et ainsi s'expliquerait aussi pourquoi tant d'agents d'origines si différentes (estomac d'oiseaux, plantes présurantes diverses), et qui n'étaient point destinés à se rencontrer naturellement avec la caséine du lait, exercent sur ce protéique l'action dite chymosique, simplement parce que ce sont tous des agents protéolytiques.

E. LAMBLING.

Nouvelles expériences chez un chien à fistule d'Eck, relativement à l'utilisation par l'organisme, d'albumine profondément simplifiée; E. ABDERHALDEN et E. S. LONDON (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 80-85; 10.12.1907). — Après avoir rappelé les résultats de leurs expériences antérieures sur cette question, les auteurs rapportent qu'ils ont réussi à maintenir un chien à fistule d'Eck en équilibre azoté (avec gains d'azote) en ne lui donnant d'autre aliment azoté que de la viande complètement déblanchée en acides aminés par une protéolyse préalable. Dans la synthèse de l'albumine fixée par l'organisme, le foie ne paraît donc pas jouer un rôle éminent. Il est plus probable que cette synthèse s'opère déjà au niveau de la muqueuse intestinale.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de la névrokératine; A. ARGIRIS (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 86-94; 10.12.1907). — L'auteur a modifié sur divers points le procédé de préparation de la névrokératine extraite du cerveau, et aussi la méthode de séparation des acides aminés fournis par l'hydrolyse acide de cette kératine. Il a obtenu ainsi : lysine, 2.72; arginine, 2.28; histidine, 0.76; tyrosine, 4.60; cystine, 1.50 0/0 de la névrokératine. Des crins de cheval lui ont donné : lysine, 1.12; arginine, 4.45; histidine, 0.61 0/0.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de l'abaissement du point de congélation de liquides physiologiques (I); E. TEZNER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 95-109; 10.12.1907). — Le but de ce travail est de définir l'abaissement du point de congélation des liquides physiologiques d'une manière plus précise qu'on ne l'a fait jusqu'à présent. Ces liquides contiennent, en effet, des corps en suspension, des non-électrolytes et des électrolytes. L'auteur a d'abord étudié des mélanges d'électrolytes et de non-électrolytes, et il montre

que l'abaissement observé dans ce cas est plus petit que la somme des abaisséments produits par chacun des deux composants. La cause de ce phénomène est la moindre dissociation de l'électrolyte par suite de la présence du non-électrolyte. La diminution de la conductibilité d'une solution saline par le fait de l'addition d'un non-électrolyte est due pour une petite partie à l'accroissement de la viscosité, pour la majeure partie à la diminution de la dissociation de l'électrolyte. Index bibliographique. E. LAMBLING.

Hydrolyse de l'hordéine ; A. KLEINSCHMITT (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 110-118 ; 10.12.1907). — Les caractères extérieurs de la gliadine du froment et de l'hordéine du seigle sont si voisins que beaucoup d'auteurs considèrent ces deux protéiques comme identiques. Il n'en est rien, car l'hydrolyse de l'hordéine fournit des résultats qui diffèrent nettement au point de vue quantitatif de ceux qui donne la gliadine d'après Abderhalden et Samuely (*ibid.*, t. 44, p. 276). L'auteur a trouvé, en effet, pour 100 p. d'hordéine à 17.21 O/O de N : glyocolle, 0 ; alanine, 1.34 ; ac. aminovalériannique, 1.40 ; leucine, 7.0 ; α -proline, 5.88 ; phénylalanine, 5.48 ; ac. glutamique, 41.32 ; ac. aspartique, 1.32 ; sérine, 0.10 ; tyrosine, 4.0 ; histidine, 0.51 ; arginine, 3.14 ; lysine, 0 ; NH_3 , 4.34 ; leucinimide, 0.58. E. LAMBLING.

Sur la plastéine ; W. W. SAWJALOV (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 119-150 ; 31.12.1907). — Lawrow a montré que seuls les produits de digestion, pptables par le sulfate d'ammoniaque, fournissent des plastéines, mais on n'est nullement d'accord sur la nature des substances qui donnent cette réaction. Bayer (*Beitr. chem. Physiol.*, t. 4) n'a pas obtenu de plastéines en partant des diverses albumoses séparées d'après Pick, mais l'auteur soutient qu'on ne doit pas conclure de là que les albumoses ne sont pas plastéinogènes, car les diverses fractions de Pick, réunies dans une même solution, donnent un abondant ppté de plastéine avec du suc gastrique, ce que l'auteur interprète comme une preuve du caractère synthétique de la réaction. Il donne encore d'autres preuves de ce caractère et indique finalement la composition élémentaire d'un certain nombre de plastéines et le mode de répartition de l'azote (azote amidé, azote des acides polyaminés, azote monaminé) dans ces molécules. E. LAMBLING.

Sur la chimie du pigment sanguin (VIII) ; L. MARCHLEWSKI et J. RETTINGER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 151-152 ; 31.12.1907). — Dans un précédent travail, l'un des auteurs a décrit une réac-

tion qui établit pour la première fois, d'une manière indiscutable, le caractère pyrrolique de l'hémapyrrol, à savoir la production, par l'action de l'hémapyrrol sur un sel de diazonium, du chlorhydrate de benzène-disazo-méthylpropylpyrrol. Il se produit en outre un autre corps en magnifiques cristaux rouge rubis. Les auteurs ont isolé depuis un troisième produit de cette réaction, en cristaux verts, mal formés, à caractères basiques et dont ils décrivent le spectre d'absorption.

E. LAMBLING.

Sur l'apparition de l'acide lactique pendant l'éclampsie ; A. ten DOESSCHATE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 153-168 ; 31.12.1907). — Le sang maternel, le sang du cordon, le placenta, l'urine contiennent souvent de l'acide lactique (qui est probablement de l'acide paralactique) chez la femme éclamptique, mais en quantités telles (au maximum 0.114 0/0 dans le sang) qu'elles ne peuvent pas expliquer les convulsions éclamptiques, puisque, dans d'autres maladies sans convulsions, on en trouve plus encore. Ce sont plutôt les crampes de l'éclampsie qui expliquent, au contraire, la production et l'accumulation de cet acide.

E. LAMBLING.

Sur la signification des amides d'origine végétale dans les échanges azotés de l'organisme animal ; V. HENRIQUES et C. HANSEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 169-187 ; 31.12.1907). — Après avoir résumé la situation de la question pour les carnivores, les omnivores et les herbivores, les auteurs exposent leurs propres expériences sur le rat (omnivore). Voici leurs conclusions : 1° L'asparagine est incapable de préserver l'organisme des pertes en azote, quand on l'ajoute comme unique aliment azoté à d'autres aliments non azotés. — 2° Le mélange d'amides extraites de plantules étiolées (*vicia faba*, orge germée, *Phascolius vulgaris*) permet l'épargne d'une petite quantité d'albumine, tandis que les amides de la pomme de terre sont sans effet. — 3° Les amides des navets, ajoutés à de la gélatine-peptone, sont aussi sans valeur.

E. LAMBLING.

Sur la nature chimique du pigment spécifique de l'urine ; St. DOMBROWSKI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 188-238 ; 31.12.1907). — Après avoir éliminé les sulfates, les phosphates et presque tout l'acide urique par addition d'acétate de calcium, de baryum et d'ammonium, on ppte dans le filtrat l'urochrome sous la forme de sa combinaison cuivrique, que l'on transforme ensuite

en sel d'argent. L'urochrome ainsi isolé est très altérable. C'est un acide azoté et sulfuré, à poids moléculaire élevé, donnant par distillation avec Zn en poudre un pyrrol différent de l'hémopyrrol et dont le spectre d'absorption est identique à celui du pyrrol ordinaire. Ce corps ne peut pas être transformé en urobiline; il n'a rien de commun avec l'oxyhémoglobine, mais provient vraisemblablement des matières protéiques. Pour un très grand nombre d'autres données, voy. le mémoire original. Historique étendu.

E. LAMBLING.

Substances à double réfraction provenant d'organes pathologiques; Th. PANZER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 239-254; 34. 12, 1907). — La substance crist. et biréfringente, trouvée précédemment dans le gros rein blanc et considérée par l'auteur comme l'éther cholestérique d'un acide non saturé (*ibid.*, t. 48, p. 519), n'est pas un corps unique. On trouve des corps analogues dans d'autres organes (mésentère, aorte athéromateuse, etc...). Leur étude doit être continuée.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude des phosphatides végétaux (II) : E. WINTERSTEIN et O. HIESTAND (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 288-330; 28.1.1908). — Dans un précédent travail (*ibid.*, t. 47, p. 496), les auteurs ont montré que l'extraction des lécithines contenues dans les graines végétales fournit, en général, des produits contenant à côté d'une lécithine un complexe hydrocarboné, et ils ont désigné ces composés, qui sont solubles dans l'alcool et dans l'éther, par le nom de *phosphatides*, que Thudichum avait déjà appliqué de son côté à des produits analogues, retirés de la masse cérébrale. Ces phosphatides sont très répandus dans le règne végétal et les auteurs démontrent clairement que le groupe hydrocarboné y est bien réellement en combinaison chimique avec une lécithine, peut-être encore avec d'autres corps azotés. Pour un très grand nombre d'autres faits étudiés par les auteurs, la lecture du mém. orig. est indispensable.

E. LAMBLING.

De l'action de la tyrosinase de *Russula delica*, dans certaines conditions, sur la tyrosine, sur les polypeptides à tyrosine et sur quelques autres combinaisons; E. ABBERHALDEN et M. GUGGENHEIM (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 331-353; 28. 1.1908). — L'action de la tyrosinase sur des solutions de tyrosine est plus ou moins ralentie par la présence d'autres acides aminés. La tyrosinase donne aussi des produits colorés avec la α -tyrosine,

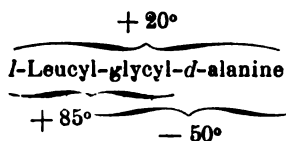
l'ac. homogentisique, le *d*-tryptophane, mais non avec la phénylalanine, l'indol, le scatol, la cystine ou la di-iodotyrosine. Avec les divers polypeptides à tyrosine, la réaction est plus lente, et la coloration varie avec la polypeptide, et aussi selon que l'on ajoute tel autre ac. aminé. Avec les anhydrides de polypeptides, la vitesse de la réaction et la nature de la coloration sont aussi très fortement influencées par la présence d'autres acides aminés. Les auteurs montrent que très vraisemblablement l'acide aminé ainsi ajouté participe à la formation de la matière colorante produite et, de plus, que la tyrosinase agit sur le polypeptide sans le dédoubler préalablement. Pour un grand nombre d'autres détails et des considérations d'ordre biologique, voy. le mém. original.

E. LAMBLING.

Pepsine et chymosine; I. BANG (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 359-362; 28.1.1908). — L'auteur conteste à la fois l'identité de la chymosine et de la parachymosine soutenue par Gewin (*ibid.*, t. 54, p. 32), et celle de la pepsine et de la chymosine, et il rend attentif à la présence possible de l'érepsine dans les préparations de chymosins.

E. LAMBLING.

Nouvelle contribution à la connaissance de la marche du dédoublement diastasique des polypeptides dans diverses conditions; E. ABDERHALDEN et A. H. KÖELKER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 363-389; 17.2.1908). — Ces recherches sont la suite d'un précédent travail des auteurs (*ibid.*, t. 51, p. 294), dans lequel ils ont suivi, à l'aide des variations du pouvoir rotatoire, le dédoublement de la *d*-alanyl-*d*-alanine par le suc de levure. Cette fois, ils ont fait varier la quantité du dipeptide et maintenu constante celle de la diastase. Ils ont, en outre, étudié le dédoublement de tripeptides actifs, la *L*-leucyl-glycyl-*d*-alanine, la glycyl-*d*-alanyl-glycine, par le suc pancréatique additionné de suc intestinal. Le schéma suivant montre, pour l'un de ces dipeptides, comment la variation du pouvoir rotatoire permet de déterminer le lieu où la diastase commence le dédoublement du tripeptide :



Enfin, on a cherché aussi l'action des acides et des alcalis sur le

travail de ces mêmes sucres diastasiques. Les résultats obtenus n'ont encore conduit à aucune loi générale. E. LAMBLING.

Sur l'excrétion d'urochrome par l'urine chez l'homme bien portant et dans quelques maladies; St. DOMBROWSKI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 390-397; 17.2.1908). — Une solution ammoniacale de nitrate d'argent ne précipite pas une solution étendue d'urochrome, mais précipite, comme on le sait, quantitativement les purines urinaires. D'autre part, une solution de sulfate cuivreux ($\text{SO}_4\text{Cu} + \text{SO}_3\text{Na}_2$) précipite dans l'urine à la fois l'urochrome et les purines. En dosant l'azote contenu dans ces deux précipités, on a donc par différence l'azote de l'urochrome, lequel est de 11.15 0/0 de N. L'urine normale contient environ 0^{re},38 d'urochrome en 24 heures. Dans plusieurs cas de fièvre typhoïde, cette quantité a été trouvée presque triplée. E. LAMBLING.

Sur la formation de sucre et sur d'autres procédés fermentatifs dans la levure (II); E. SALKOWSKI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 398-405; 17.2.1908). — L'autolyse de la levure fournit du d-glucose. A propos de la recherche de ce corps dans le liquide si complexe fourni par cette autolyse, — ce liquide contient de la gomme, des dextrines, des pentoses, des purines, de la tyrosine, de la lysine, de la leucine, de l'ac. succinique, etc., — l'auteur donne un grand nombre de renseignements intéressants. E. LAMBLING.

La synthèse de l'albumine dans l'organisme animal; V. HENRIQUES (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 406-422; 17.2.1908). — On admet que l'on peut obtenir l'équilibre azoté et même des fixations d'azote en ne donnant à des animaux (chiens, rats) d'autre aliment azoté que des protéiques dédoublés à fond par la trypsine + érepsine (Henriques et Heansen, *ibid.*, t. 43 et 49, et Abderhalden et Rona, *ibid.*, t. 44, 47 et 52). Pour s'assurer que le dédoublement n'a pas laissé subsister de polypeptides, Abderhalden et Rona se sont servis d'une méthode très longue et très délicate, et dont l'exactitude serait encore à démontrer d'après l'auteur. On doit donc considérer comme une acquisition précieuse la méthode volumétrique au formol de Sørensen (*Biochem. Zeitschrift*, t. 7), qui permet de doser rapidement le nombre de groupes carboxyliques libérés par l'hydrolyse d'un protéique, c'est-à-dire de mesurer le degré d'avancement de cette hydrolyse. A l'aide de cette méthode, l'auteur montre que le dédoublement diastasique des pro-

téiques, même très prolongé, est beaucoup plus loin d'être complet qu'on ne le croit. Ainsi, la peptone de Witte, digérée avec de la trypsine, contient encore après 4 jours, 29, après 8 j., 20, après 30 j., 16 0/0 de son azote à l'état de polypeptides. Toutefois, du pancréas de bœuf, digéré avec de la muqueuse intestinale de chien (donc avec trypsine + érepsine) pendant 5 mois, ne contenait plus que 0.59 0/0 de son azote à l'état de polypeptides. L'auteur montre ensuite que si, après avoir fait agir à fond la trypsine + érepsine, on hydrolyse encore pendant 6 h. au bain-marie bouillant avec SO^4H^2 à 20 0/0, le dédoublement est total, et que le produit ainsi obtenu peut maintenir des rats en équilibre azoté. Si l'on achève, au contraire, l'hydrolyse en chauffant pendant 17 h. avec SO^4H^2 à 25 0/0, l'équilibre azoté ne peut être réalisé avec le produit obtenu. A quoi tient cette différence ? L'auteur ne peut citer ici que ce fait très intéressant, à savoir que, dans le premier cas (6 h. d'hydrolyse seulement), le liquide donne encore nettement la réaction du tryptophane, tandis qu'il ne la donne plus dans le second (17 heures d'hydrolyse).

E. LAMBLING.

Sur la répartition du fer dans le foie ; V. SCAFFIDI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 448-460 ; 17.2.1908). — Le foie frais de lapins normaux contient en moyenne 9,01 milligr. de Fe pour 100 gr., et celui d'animaux ayant reçu pendant 10 jours $0^{\text{re}},25$ de paranucléinate de fer (triferrine du commerce) par jour, en contient 19 milligr. p. 100 gr. Le nucléoprotéide de l'organe en renferme de 0,18 à 0,44 0/0 chez les animaux normaux, et jusqu'à 1.10 0/0 chez les animaux mis au fer ; ni l'une ni l'autre de ces deux quantités n'est proportionnelle à la quantité totale du fer de l'organe. P est, au contraire, un constituant quantitativement constant du nucléoprotéide hépatique.

E. LAMBLING.

Le travail des muscles de l'intestin ; O. COHNHEIM (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 461-480 ; 17.2.1908). — La musculature d'un intestin grêle de chat, séparé de l'animal et se contractant dans du liquide de Ringer, produit de 26 à 36 milligr. de CO^2 pour 100 gr. de muscle et par heure, soit donc environ 10 fois moins que le muscle strié et 20 à 70 fois moins que les glandes en activité. Contracturé d'une manière durable, l'intestin ne produit pas plus de CO^2 que pendant les contractions ordinaires.

E. LAMBLING.

Sur la formation d'acide lactique droit pendant l'autolyse des organes animaux (III) ; K. INOUE et K. KONDO (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 481-500 ; 17.2.1908). — Dans les muscles de lapin,

de poule et de carpe, il se produit par autolyse, en présence du chloroforme et du toluène, de notables quantités d'acide lactique droit, lesquelles augmentent jusqu'au 4^e jour, puis diminuent, c'est-à-dire qu'il intervient à ce moment un procès destructeur de cet acide. Cette production d'acide lactique s'observe aussi dans les extraits de muscles de lapin complètement dépourvus d'éléments cellulaires. La source de cet acide est constituée sans doute à la fois par les hydrates de carbone et par les protéiques.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de l'hématine ; W. KUESTER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 501-547 ; 17.2.1908). — Avec l'imide de l'acide

hématique tribasique $C^5H^7 \begin{matrix} \diagup CO \\ CO \\ \diagdown COOH \end{matrix} NH$, on a préparé un certain

nombre de sels et on a étudié la transformation de cette imide en

son anhydride $C^5H^7 \begin{matrix} \diagup CO \\ CO \\ \diagdown COOH \end{matrix} O$ en présence de SO^4H^2 ou de l'eau de

baryte. La 2^e et la 3^e partie du travail contiennent respectivement la description des éthers méthylique et éthylique de l'acide hématique tribasique $C^5H^6(COOH)^3$, et celle des éthers méthylique et éthylique de l'anhydride ci-dessus. Dans la 4^e et la 5^e partie, on a étudié les éthers méthylique et éthylique de l'imide ci-dessus, enfin, la 6^e traite des condensations moléculaires internes des éthers de l'acide hématique, et la 7^e, de la fixation de l'aniline sur cet acide.

E. LAMBLING.

Sur la présence des acides protéiques dans le sang ; J. BROWINSKI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 548-549 ; 17.2.1908). — Après s'être assuré que l'urine de cheval contient, comme l'urine humaine, des acides du groupe oxyprotéique et antoxyprotéique, l'auteur a recherché ces corps dans le sérum de cet animal et il en a trouvé au moins 0^{sr},25 par litre (par erreur, on a imprimé dans le mémoire original 2^{sr},5 par litre).

E. LAMBLING.

Remarques sur le travail de M. ten Doesschate : Sur l'apparition de l'acide lactique dans l'éclampsie ; J. DONATH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 550 ; 17.2.1908). — L'auteur n'a pas admis, comme l'écrit à tort Doesschate, que l'ac. lactique est la cause des crampes éclampsiques, puisqu'il a montré que l'injection intraveineuse d'énormes quantités de cet acide dans les veines du chien (1 gr. à 1^{sr},5 par kilogr.) ne provoque aucune crampe (Cf. *D. Zeitschr. f. Nervenheilk.*, t. 32).

E. LAMBLING.

Etudes sur le pouvoir réducteur des fibres animales ; G. ULRICH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 25-41 ; 7.8.1908). — Expériences établissant que, dans la teinture de la laine en présence de l'acide chromique et de l'acide formique, le pouvoir réducteur de la fibre animale joue un rôle considérable dans la transformation de l'acide chromique en combinaisons de l'oxyde de chrome.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de la substance organique de soutien du squelette des anthozoaires (II) ; C. Th. MCERNER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 77-83 ; 7.3.1908). — On a déterminé les quantités de I, Br, Cl et S que renferme respectivement la substance organique de soutien chez divers polypes (pennatulides, alcyonides et antipathides). Ces nouvelles recherches achèvent de montrer que la présence d'éléments halogènes en combinaison organique dans ces substances de soutien est bien plus générale qu'on ne le croyait jusqu'à présent.

E. LAMBLING.

Sur la question de l'identité des diastases chymosiques et protéolytiques ; W. W. SAWITSCH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 84-106 ; 7.3.1908). — On recueille chez des chiens des séries de portions de suc gastrique, sécrétées respectivement sous l'influence du pain, de la viande ou du lait : on détermine leur pouvoir coagulant vis-à-vis d'un certain lait, puis on fait des dilutions telles que chacune d'elles contienne dans un volume donné une même quantité de diastase et d'acide. De telles dilutions doivent coaguler toutes le lait dans un même temps et dissoudre dans des tubes de Mett la même longueur d'albumine coagulée. C'est ce que l'expérience vérifie. On montre ensuite que le chauffage du suc gastrique à des températures croissantes (jusqu'à 58°) atteint également les deux pouvoirs chymosique et protéolytique. Le même parallélisme a été observé pour les actions protéolytique et labique du suc pancréatique, du suc alcalin et pepsique du pyllore et du commencement du duodénum. Avec les pepsines commerciales, on observe souvent une divergence des deux actions, à cause de la présence de substances étrangères, qui favorisent l'un des procès et ralentissent l'autre. Tous ces résultats sont donc en faveur de l'identité des deux diastases. Enfin, dans un dernier chapitre, l'auteur présente une série de considérations et de réactions tendant à expliquer comment d'autres auteurs, et surtout Bang, Schmidt-Nielsen, ont fourni des expériences apparemment très probantes en faveur de la nature différente des deux diastases.

E. LAMBLING.

Sur l'acide polypeptide-phosphorique (paranucléique) de la caséine ; A. REH (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 1-18; 12.1907). — Du liquide de digestion pepsique de la caséine, l'acétate d'urane ppté, après 48 h. de séjour à l'étuve à 40°, un acide phosphoré, qui est sans doute l'ac. paranucléique de Sal-kowski (*Zeit. phys. Ch.*, t. 32, p. 245), mais qui, par ce procédé, est obtenu dans de meilleures conditions. Cet acide, qui contient tout le P passé en dissolution pendant la digestion, donne les réactions de Millon, du biuret et de la xanthoprotéine, mais non celle du tryptophane et de Molisch. Il contient : C, 24.02 ; H, 4.0 ; N, 7.59 ; P, 4.31, et U, 33.33, et fournit par hydrolyse, à côté de l'acide phosphorique, de l'ac. glutamique, de la lysine, de l'isoleucine, de l'ac. amino-valérianique, de la leucine, de l'ac. aspartique, de la proline, de l'histidine, de l'arginine, de la phénylalanine, de l'alanine et des traces de tyrosine. C'est donc bien un acide polypeptide-phosphorique.

E. LAMBLING.

Sur l'action des sels neutres ; R. HÖBER (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 35-64 ; 12.1907). — L'action des sels neutres sur la vitesse de saponification des éthers ou sur la coagulation des albumines dépend à un haut degré de la réaction du milieu. En milieu acide, la succession des cations et des anions qui exprime le degré d'action de chacun d'eux est exactement inverse de celle qu'on trouve en milieu alcalin. On a, en effet :

Milieu acide : $CS < Rb < K < Na < Li$
 $SO^4 < Cl < Br < I$

Milieu alcalin : $Li < Na < K < Rb < Cs$
 $I < Br < Cl < SO^4$

Or, c'est là aussi la succession que l'on a observée dans l'étude de l'action des sels neutres sur l'irritabilité et les réactions électriques des muscles et des nerfs (Höber, *Arch. de Pflüger*, t. 106, p. 599, et *Zentralbl. f. Physiol.*, t. 19, p. 390). En milieu à peu près neutre, on tombe sur des séries d'ions irrégulières, qui représentent sans doute des séries de passage entre celles qui sont citées ci-dessus. Pour l'explication théorique de ces faits, voyez le mém. original.

E. LAMBLING.

Sur les réactions spectroscopiques et chimiques de la sécrétion colorée de *Aplysia punctata* ; R. PALADINA (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 65-70 ; 12.1907). — Ce gastéropode marin (lièvre de mer) sécrète une matière colorante violette dont

l'auteur décrit avec soin le spectre d'absorption, très caractéristique (entre le rouge et le vert), et dont il a commencé l'étude chimique.

E. LAMBLING.

Sur le constituant toxique de l'urine dans l'éclampsie ; M. SAVARÉ (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 71-72 ; 12.1907). — Il est démontré par de nouvelles observations (Cf. *ibid.*, t. 9, p. 401) que la partie non dialysable de l'urine est considérablement augmentée chez les éclamptiques (jusqu'à 13^{gr},84 p. 1000) et qu'elle produit chez les animaux des accidents semblables à ceux de l'éclampsie. Dans deux cas, cette augmentation a précédé l'accès. Après l'accès, on a observé une diminution, sauf dans un cas, mais dans lequel une nouvelle crise est survenue cinq jours après.

E. LAMBLING.

Sur le nucléoprotéide du placenta ; M. SAVARÉ (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 73-75 ; 12.1907). — Ce protéide contient : C, 50 ; H, 7.3 ; N, 15 ; S, 1 ; P, 0.45 0/0, composition qui le rapproche de celui de la mamelle. Parmi ses produits d'hydrolyse, on a trouvé un pentose et très peu de bases pures.

E. LAMBLING.

Sur les caractéristiques de l'acide guanylique ; I. BANG (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 76-78 ; 12.1907). — Von Fürth et Jerusalem (*ibid.*, t. 10, p. 174) ont soutenu que l'ac. guanylique du pancréas, décrit par l'auteur, n'existe pas ; mais le procédé de préparation employé par eux leur a donné, non pas l'ac. guanylique, mais un autre ac. nucléique. En ce qui concerne l'analyse de l'ac. guanylique qu'ils ont préparé d'après le vrai procédé, Bang démontre que leur méthode de séparation des purines est fautive. Il maintient donc ses conclusions quant à l'existence de l'ac. guanylique.

E. LAMBLING.

Sur l'urochrome ; O. BOCCHI (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 79-80 ; 12.1907). — Description d'une nouvelle méthode de préparation de l'urochrome de l'urine, donnant de meilleurs résultats que celle de Garrod.

E. LAMBLING.

Sur l'activité diastasique du pancréas ne sécrétant plus dans l'intestin ; U. LOMBROSO (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 81-100 ; 12.1907). — Les altérations histologiques du tissu pancréatique après suppression des conduits excréteurs sont

tout autres chez le lapin que chez le chien. Il en est de même au point de vue chimique. Chez le lapin, chez qui l'on voit disparaître le parenchyme glandulaire, on constate que les propriétés diastasiques disparaissent aussi et définitivement. Chez le chien, chez qui le tissu glandulaire se conserve bien, l'activité diastasique diminue quelquefois, mais le plus souvent très peu. Enfin, chez le pigeon, le lobe, dont le canal excréteur est supprimé, perd d'abord une partie de son activité diastasique, puis la retrouve intégralement après un certain temps. En matière de sécrétion pancréatique, il faut donc se garder de conclure d'une espèce à l'autre.

E. LAMBLING.

De l'action de substances chimiques sur l'excrétion du sucre et sur l'acidose ; J. BAER et L. BLUM (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 101-108 ; 12.1907). — Dans un précédent travail (*ibid.*, t. 10, p. 80), les auteurs ont montré que chez des chiens à jeun, en état de diabète phlorizique, l'injection sous-cutanée d'ac. glutarique produit un abaissement de l'excrétion du sucre et de l'acidose, c'est-à-dire de l'élimination de corps acétoniques par les urines. Ils montrent maintenant que les homologues supérieurs de l'ac. glutarique, à savoir les acides *adipique*, *pimélique*, *subérique*, *azélaïque* et *sébacique* (soit donc de C⁶ à C¹⁰) produisent le même effet, à la fois en ce qui concerne le sucre et l'acidose pour les trois premiers, et seulement pour ce qui regarde l'acidose pour les deux derniers. Enfin, cette action est d'autant moins prononcée que le P. M. de l'ac. est plus élevé. Cette différence ne tient qu'en partie à la combustion de moins en moins complète de ces acides dans l'organisme.

E. LAMBLING.

La signification de l'allantoïne dans le métabolisme urique ; W. WIECHOWSKI (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 109-131 ; 12.1907). — L'acide urique, que l'on fait passer par circulation artificielle à travers un foie de chien, est quantitativement transformé en allantoïne (Wiechowshi, *ibid.*, t. 9, p. 295). Il était donc indiqué d'étudier l'apparition de ce corps dans l'organisme entier. Or, on a trouvé de l'allantoïne d'une manière constante dans l'urine des chiens, des lapins (et aussi chez un chat et un singe), et cette excrétion persiste pendant le jeûne. Des chiens de 3,5 à 5 kgr. en éliminent de 0^{gr},2 à 0^{gr},3, et les lapins, de 0^{gr},10 à 0^{gr},15 par jour. De plus, l'acide urique injecté à ces deux espèces se retrouve (sauf la fraction qui est éliminée en nature) quantitativement dans l'urine à l'état d'allantoïne. La méthode de recherche

consiste à déféquer l'urine par l'ac. phosphotungstique, l'acétate de plomb et l'acétate d'argent, puis à traiter par une solution d'acétate de mercure, additionnée d'acétate de sodium, qui ppte quantitativement l'allantoïne.

E. LAMBLING.

De l'influence de l'o-tyrosine sur l'excrétion d'acide homogentisique chez l'alcaptonurique ; L. BLUM (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 143 ; 12.1907). — Pas plus que la m-tyrosine, l'o-tyrosine n'augmente l'excrétion de l'acide homogentisique chez l'alcaptonurique.

E. LAMBLING.

Sur le rapport du carbone dysoxydable à l'azote dysoxydable selon l'alimentation ; K. SPIRO (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 144-145 ; 12.1907). — L'auteur appelle carbone et azote dysoxydable la fraction du carbone et de l'azote urinaire qui est contenu dans des déchets autres que l'urée et l'ammoniaque. Ce rapport C dysoxydable : N dysoxydable a pris chez le chien les valeurs moyennes que voici selon l'alimentation : viande, 1 : 5.158 ; hydrates de carbone, 1 : 2.42 ; graisses, 1 : 2.93 ; jeûne, 1 : 2.38.

E. LAMBLING.

Sur la position chimique de l'acide nucléique du pancréas (ac. guanylique) (II) ; O. von FUERTH et E. JERUSALEM (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 146-150 ; 12.1907). — Polémique avec Bang (*ibid.*, t. 11, p. 76) dont il ressort finalement que les auteurs admettent maintenant l'existence, dans le pancréas, d'un acide très semblable à l'acide thymonucléique, et en même temps celle d'un autre acide, auquel on peut appliquer, comme le veut Bang, le nom spécial d'ac. guanylique (Cf. Steudel, *Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 539).

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de la dégradation des acides carbonés dans l'organisme animal (I) ; E. FRIEDMANN (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 151-157 ; 2.1908). — 1. Pour déterminer quelles sont les conditions chimiques que doit remplir un acide de la série grasse pour être détruit par l'organisme, l'auteur s'est proposé d'étudier systématiquement toute une série de ces corps. On s'assure que l'acide passe inaltéré ou non dans les urines, en partant de ce fait que dans l'urine du chien le quotient C : N est remarquablement constant et qu'il s'accroît, au contraire, sitôt que l'acide ingéré passe inaltéré. Si, pendant les jours qui ont précédé et ceux qui ont suivi le jour de l'expérience, la valeur

moyenne de ce quotient a été par ex. de 0.725, et si, au jour de l'ingestion de l'acide étudié, $N = 6^{\text{sr}},008$, on peut calculer que C aurait dû être égal à $4^{\text{sr}},355$. Or on trouve qu'il est égal à $5^{\text{sr}},182$. La différence $5,182 - 4,355$ permet de calculer (voyez le mém. original) quelle fraction de l'acide a passé inaltéré. D'autre part, cette conclusion est confirmée à la recherche de l'acide ingéré (voyez l'extrait suivant).

On a constaté de cette manière que chez le chien le glycocolle, la *dl*-alanine, l'ac. *dl*- α -amino-*n*-butyrique et l'ac. *dl*- α -amino-*n*-valérianique, donnés à la dose de 5 gr. *per os* à un chien de $9^{\text{k}},2$ ou de $8^{\text{k}},4$, sont complètement utilisés (en ce sens que C : N ne varie pas dans l'urine), tandis que, pour l'ac. *dl*- α -amino-*n*-caproïque, 13.52 0/0 de l'acide passent dans les urines.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de la dégradation des acides carbonés dans l'organisme animal (II) ; E. FRIEDMANN (*Beitr. chem. Phys. u. Pathol.*, t. 11, p. 158-176 ; 2.1908). — Pour étudier l'influence qu'exerce sur la dégradation dans l'organisme la présence d'un alcoyle dans le groupe NH^2 , on a fait ingérer à des chiens les cinq premiers termes de la série de la sarcosine. Ici on constate que la sarcosine, la *dl*- α -méthylalanine et l'ac. *dl*- α -méthylaminobutyrique passent inaltérés dans les urines à peu près dans la proportion d'un tiers, et que les termes plus élevés, l'ac. *dl*- α -méthylaminovalérianique et l'ac. *dl*- α -méthylaminocaproïque quittent l'organisme, pour la majeure partie, sans avoir été attaqués. Tous ces acides sont, comme ceux de l'extrait précédent, à chaîne normale, c'est-à-dire non bifurquée. Leur passage dans l'urine a été vérifié par la recherche directe à l'aide de leur combinaison β -naphthalène-sulfonique ou avec l'isocyanate de phényle ou de naphthyle.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de la dégradation des acides carbonés dans l'organisme animal (III) ; E. FRIEDMANN (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 177-193 ; 2.1908). — Ces expériences ont porté aussi sur des ac. gras α -aminés et méthylés dans NH^2 , mais la chaîne carbonée étant cette fois bifurquée. L'ac. α -méthylamino-isobutyrique $(\text{CH}^3)^2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NHCH}^3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ est éliminé par l'urine dans la proportion de 97 0/0, tandis que son isomère à chaîne normale ne l'est qu'à raison de 29.97 0/0. L'ac. α -méthylamino-isovalérianique disparaît complètement, tandis que son

isomère à chaîne normale quitte l'organisme sans être attaqué pour les 97 centièmes. L'acide α -méthylamino- β -méthylvalérianique

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}^2\text{H}_5 \end{array} > \text{CH}-\text{CH} < \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$ n'échappe à l'attaque que pour 9.36, et

l'ac. α -méthylamino-isobutylacétique $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH} < \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$

pour 32.44 0/0. Pour la discussion de ces résultats et leur rapprochement avec l'oxydabilité *in vitro* de ces acides, voyez le mém. original.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de la dégradation des acides carbonés dans l'organisme animal (IV); E. FRIEDMANN (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 194-201; 2.1908). — On a vu, par les précédents essais sur la série de la sarcosine, que l'introduction d'un méthyle dans NH^2 rend plus difficile l'attaque de l'acide aminé par l'organisme. L'auteur a recherché l'influence qu'auraient deux groupes méthyle substitués dans NH^2 , en faisant ingérer à ses chiens les ac. diméthylamino-acétique, *dl*- α -diméthylaminopropionique, *dl*- α -diméthylamino-*n*-butyrique, *dl*- α -diméthylamino-*n*-valérianique et *dl*- α -diméthylamino-*n*-caproïque. On observe ici que respectivement les 40-50-57-40 et 35 centièmes de la quantité ingérée passent par les urines. La présence d'un 2^e méthyle dans NH^2 n'a donc pas augmenté la difficulté d'attaque.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de la dégradation des acides carbonés dans l'organisme animal (V); E. FRIEDMANN (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 202-213; 2.1908). — On sait que, dans les cas de diabète grave, on voit l'ac. butyrique ingéré se transformer en ac. β -oxybutyrique, et que la même transformation peut être obtenue par circulation artificielle, à travers le foie, de sang additionné d'ac. butyrique. On peut expliquer cette transformation par une oxydation directe du chaînon β , mais cette hypothèse se heurte à des objections d'ordre chimique, et l'on a donc cherché à expliquer le phénomène en admettant une rupture préalable de l'acide butyrique en deux corps en C^2 , avec synthèse ultérieure de l'ac. β -oxybutyrique. L'auteur a donc recherché quels sont les corps en C^2 qui, passant en circulation artificielle avec du sang dans le foie, fournissent de l'acide acétylacétique et de l'acétone (qui sont les produits de transformation de l'acide β -oxybutyrique). Le résultat a été négatif avec l'alcool, l'ac. acétique, le glycol, positif avec l'aldéhyde et l'aldéhydate d'ammo-

niaque et aussi avec l'aldol. On peut donc admettre que l'aldéhyde s'est aldolisée d'abord et que l'aldol a fourni ensuite par oxydation l'ac. β -oxybutyrique, l'ac. acétylacétique, puis l'acétone. La formation de l'ac. β -oxybutyrique à partir du corps en C^2 est donc possible. Reste à démontrer quelle est la portée physiologique de cette constatation.

E. LAMBLING.

Sur la transformation diastasique de l'acide glyoxylique par des purées d'organes ; E. GRANSTRÖM (*Beit. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 214-223 ; 2.1908). — Quand la réaction de l'ac. glyoxylique avec l'indol et SO^4H^2 est positive, elle est sujette à des causes d'erreur (Cf. *ibid.*, t. 11, p. 132), mais quand elle fait défaut, on peut être certain de l'absence de cet acide. L'auteur s'est servi de cette réaction pour étudier les conditions dans lesquelles la purée de foie détruit l'acide glyoxylique. Il rapporte aussi des essais en vue d'isoler l'agent diastasique de cette destruction, la *glyoxylase*. Cette diastase ne se confond pas avec l'aldéhydase hépatique. Enfin, la glyoxylase ne paraît pas transformer l'ac. glyoxylique en ac. oxalique.

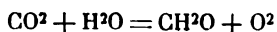
E. LAMBLING.

Sur le métabolisme des protéiques et des sels minéraux chez les chiens rendus diabétiques par extirpation du pancréas W. FALTA et J. Lyman WHITNEY (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 224-228 ; 2.1908). — Falta, Grote et Stähelin ont montré récemment que le diabète provoqué chez le chien par extirpation du pancréas s'accompagne d'une énorme augmentation de la quantité d'albumine que l'animal emprunte à ses tissus quand on le tient à jeun (*ibid.*, t. 10). Les auteurs ont fait jeuner des chiens et ont mesuré la quantité d'albumine détruite et de sels éliminés, puis, ces animaux ayant été dépancréatisés, ils ont refait les mêmes déterminations, et ils ont trouvé que le tableau reste le même, sauf que tout est multiplié par 3.5 à 4.5.

E. LAMBLING.

Sur l'assimilation du carbone par des bactéries oxydant l'hydrogène ; A. F. LEBEDEF (Biochem. Zeitschr., t. 7, p. 1-10 ; 12.1907). — Les microcoques oxydants décrits précédemment (*Centralbl. f. Bakt.* (2), t. 17, fasc. 11-13) sont mis en culture au contact d'une atmosphère limitée, contenant des vol. connus de CO^2 , H et O. Après une quarantaine de jours, on dose ce qui reste des trois gaz et on constate que le volume de H qui a

disparu est tel que le vol. de O disparu en même temps n'a pas suffi pour faire H²O, et que l'on trouve ce qui manque en admettant que le gaz CO², qui a disparu, a servi à la réaction bien connue qui exprime le travail chlorophyllien :



Il n'y aurait donc pas de différence essentielle entre le chimisme de l'assimilation de CO² par ces bactéries, et celui de l'assimilation du même gaz par les plantes vertes. E. LAMBLING.

De l'action de l'acide azoteux sur les protéiques ; Z. TRÈVES et G. SALOMONE (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 11-23 ; 12.1907). — Traitées par NO²H, les albumines sont diazotées, et ces diazo-albumines présentent encore, bien que moins rapidement et moins nettement, les réactions caractéristiques des protéiques et notamment celle du biuret, qu'il est donc difficile de rattacher au complexe CO-NH². L'ébullition avec l'eau ou les sol. alcalines décompose ces diazoïques. Par ébullition des albumines avec CS², on peut fixer sur la molécule un surplus considérable de soufre labile. Le traitement par la formaldéhyde à froid donne de même une formaldéhyde-albumine, et la diazotation, la fixation de S et celle du formol peuvent être réalisées sur la même molécule.

E. LAMBLING.

Sur les principes d'une étude exacte de la respiration ; A. KROGH (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 24-37 ; 12.1907). — Oppenheimer ayant soutenu que les méthodes directes, comme celles de Regnault et Reiset, ne permettent pas de déterminer si N de l'air prend part aux phénomènes de la respiration (*ibid.*, t. 4, p. 328), l'auteur fait la critique du mode opératoire d'Oppenheimer, explique comment on peut éliminer une série de causes d'erreur et établit le degré d'exactitude que l'on peut atteindre et qui est très satisfaisant.

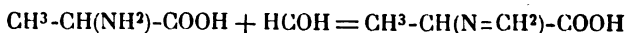
E. LAMBLING.

Sur le chimisme de l'intoxication par le crésol ; F. BLUMENTHAL et E. JACOBY (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 39-44 ; 12.1907). — Blumenthal ayant attiré l'attention sur l'affinité du lysol (crésol) pour les graisses (*ibid.*, t. 1, p. 135), Friedländer (*Berl. klin. Wochenschr.*, 1907) a montré que des doses de lysol (données *per os*), qui sont mortelles pour le lapin, cessent de l'être si elles sont données incorporées à de l'huile. Dans le même ordre d'idées, les auteurs démontrent que la mort par le lysol est due à

l'affinité du crésol pour le cerveau. Lorsqu'on intoxique, en effet, des lapins parallèlement avec les mêmes doses de lysol + eau et de lysol + huile, on constate qu'au moment de la mort, on trouve chez les premiers de 4,9 à 5,7 milligr. de crésol dans le cerveau, tandis que chez les seconds, sacrifiés en même temps, on n'en trouve que 1,4 à 3,1. Cette différence ne tient pas à l'absorption plus rapide du lysol aqueux, car les animaux au lysol + huile éliminent par les urines autant de crésol et l'éliminent aussi vite que les animaux au lysol + eau.

E. LAMBLING.

Recherches sur les diastases ; S. P. L. SØERENSEN (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 45-101 ; 12.1907). — Dans ce premier mémoire, l'auteur expose une méthode de mesure du travail des diastases protéolytiques. On sait que le travail de ces agents consiste essentiellement à défaire dans la molécule des protéiques les liaisons CO-NH qui unissent les uns aux autres les divers acides aminés (lesquels constituent la presque totalité de la molécule). La rupture de ces liaisons crée chaque fois un groupe acide -COOH, et le dosage des acidités ainsi créées peut évidemment servir à mesurer le travail de la diastase. Or, H. Schiff (*Ann. d. Chem.*, t. 310, p. 25 ; t. 319, p. 39 et 287 ; t. 325, p. 348) a montré que si l'on ajoute à la solution d'un acide aminé, comme l'alanine p. ex., laquelle est neutre, une solution neutre de formol, la liqueur devient *acide*, parce que la fonction amine est transformée en une combinaison méthylénique :



En opérant cette fixation de formol en présence d'un volume connu de soude titré, puis titrant en retour, en présence de la phénolphthaléine, l'excès de soude qui persiste, on a par différence la quantité de soude neutralisée par le groupe COOH. L'auteur démontre sur des solutions pures d'ac. aminés divers l'exactitude très suffisante du procédé. Seuls, quelques composés, comme la proline et la tyrosine, donnent des résultats inexacts et empêchent l'emploi de la méthode là où ces corps se produisent abondamment. Pour les détails de la technique, surtout en ce qui concerne l'emploi de l'indicateur, la lecture du mém. original est indispensable. La méthode rend aisées des déterminations très importantes en chimie biologique (Cf. Henriques et Hansen, *Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 406). Le dosage acidimétrique de l'ac. urique après action du formol devient aussi une opération très aisée.

E. LAMBLING.

Études quantitatives sur la phagocytose ; H. J. HAMBURGER et E. HEKMA (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 102-116 ; 12.1907). — En rendant le sérum hypertonique par arrivée de NaCl, on nuit au pouvoir phagocytaire des leucocytes beaucoup plus que par la modification inverse. Ces actions sont liées sans doute à des changements dans la teneur en eau de ces éléments (Cf. *ibid.*, t. 3, p. 88).

E. LAMBLING.

Sur la chitine ; Th. R. OFFER (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 117-127 ; 12.1907). — Essais d'hydrolyse de la chiline (du homard) par SO^4H^2 et tendant à établir que ce corps est un polymère d'une *monacétyl-diglucoamine*.

E. LAMBLING.

Influence de colloïdes minéraux sur l'autolyse (III) ; ASCOLI et G. IZAR (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 142-151 ; 12.1907). — L'addition de métaux colloïdaux ayant pour effet d'accélérer énergiquement l'autolyse des organes (*ibid.*, t. 5, p. 394, et *Berl. klin. Wochenschr.*, 1907, n° 4), les auteurs ont étudié l'action, sur ce phénomène, d'un certain nombre de corps, comme CNH, dont on sait qu'ils sont des « poisons » pour les diastases. De fait, CNH, HgCl^2 , HgCy^2 , I, As^3O^3 , CO, HCl, CINH^4 , NO^3H , ClO^3K , PO^3H^3 , NO^2Na , CS^2 , $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^4$ ont arrêté ou diminué l'action accélératrice exercée par l'argent colloïdal sur l'autolyse du foie. Mais là aussi on constate, comme Bredig l'a vu pour les métaux colloïdaux et CNH, que le colloïde « se remet » au bout d'un certain temps des atteintes du toxique.

E. LAMBLING.

Recherches physico-chimiques sur la lécithine et la cholestérine ; O. PORGES et E. NEUBAUER (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 152-177 ; 12.1907). — Etude des conditions de pptation d'émulsions colloïdales aqueuses de lécithine et de cholestérine en présence des acides et des sels, et discussion des résultats au point de vue de la physiologie de la cellule.

E. LAMBLING.

Sur les acides gras résultant de la putréfaction des protéiques et sur les acides valérianique et caproïque actifs ; C. NEUBERG et E. ROSENBERG (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 178-190 ; 12.1907). — La putréfaction de 1 kgr. de caséine a fourni 117 gr. d'acides volatils, qui ont été fractionnés par distillation. La fraction la plus abondante est celle de l'*acide butyrique* (47 gr.). Cet acide ne peut pas provenir de l'ac. aminobutyrique, très petitement représenté dans la molécule protéique ; il sort évidemment

de l'acide glutamique, par le double processus de la désamination et de la décarboxylation, dont on a de nombreux exemples dans la chimie des microbes. Dans la fraction *valérianique*, le pouvoir rotatoire observé indique la présence d'environ 18 0/0 d'acide *d*-méthyléthylacétique, qui provient par raccourcissement de la chaîne (encore un procès fréquemment observé en biochimie) de l'ac. méthyléthylpropionique, lequel provient lui-même par désamination de l'isoleucine ou ac. $\beta\beta$ -méthyléthyl- α -aminopropionique contenu dans la caséine. Du reste, dans la fraction caproïque, on a trouvé 46 0/0 de cet ac. méthyléthylpropionique, dont on vient de dire l'origine. Enfin, la fraction supérieure, encore faiblement active, contenait des acides en C^{10} (ac. capriques). La putréfaction de la gélatine a donné les mêmes acides.

E. LAMBLING.

Les échanges nutritifs azotés pendant l'intoxication par le benzène monobromé ; W. Mc Kim HENRIOT et C. G. L. WOLF (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 213-261 ; 12.1907). — On sait que l'ingestion de benzène monobromé est suivie chez le chien d'une excrétion par les urines d'ac. bromophénylmercapturique, ce qui représente, étant données les relations de cet acide avec la cystine, une sorte de cystinurie provoquée. Les auteurs ont donc étudié les effets du benzène monobromé sur les échanges nutritifs azotés du chien, la répartition de l'azote entre les divers déchets azotés de l'urine, celle du soufre entre les divers matériaux sulfurés, le sort des acides aminés (alanine, tyrosine, cystine) ingérés en même temps, la marche de ces excrétions dans le temps, le quotient respiratoire, etc. Les résultats obtenus ne se prêtent pas à un extrait.

E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comporte le lait de femme vis-à-vis de la présure et des acides ; Bianca BIENEFELD (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 262-281 ; 12.1907). — Pour que le lait de femme soit coagulable par le lab, il faut l'acidifier avec de l'ac. lactique jusqu'à une acidité correspondant à 2,4 à 3 cc. de NaOH N/10 pour 10 cc. Il se coagule alors à 40°, mais l'auteur démontre que la pptation de caséine est due uniquement à l'action de l'acide. Ce ppté ne contient que 16.2 0/0 de l'azote total du lait.

E. LAMBLING.

Sur la signification biologique de la lécithine ; W. GILKIN (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 286-298 ; 12.1907). — On trouve d'une manière constante plus de lécithine dans l'organisme des

nouveaux-nés qui naissent aveugles et désarmés (chats, chiens, lapins) que chez ceux qui sont au moment de leur naissance plus complètement développés et armés (veau, cobaye). Même différence chez les oiseaux, entre ceux qui naissent nus, aveugles et incapables de quitter aussitôt le nid (pigeon, étourneau) et ceux qui naissent capables de quitter le nid (poulet). Ici l'analyse a porté sur le jaune.

E. LAMBLING.

Sur les processus de la fermentation alcoolique considérés au point de vue de la catalyse ; H. SCHADE (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 299-326 ; 1.1908). — Mémoire très intéressant, mais dont on ne peut indiquer ici que les lignes générales. L'auteur montre que l'on peut passer du sucre à l'alcool par des réactions dans lesquelles n'interviennent successivement que des *catalyseurs minéraux*. On sait, en effet, que sous l'action des *alcalis* on peut transformer plus de 60 0/0 du glucose en ac. lactique, et que cet acide, chauffé avec l'*ac. sulfurique étendu*, se dédouble en aldéhyde et ac. formique. Enfin l'auteur lui-même a démontré qu'en présence de la mousse de *rhodium* le couple aldéhyde + ac. formique donne de l'alcool + CO^2 (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 19 et t. 60, p. 510). Or, entre les réactions produites sous l'influence de ces trois catalyseurs minéraux, alcali, SO^4H^2 , rhodium, et les étapes chimiques de la fermentation alcoolique, il y a de profondes analogies. Buchner et Meisenheimer ont montré, en effet, que le suc de levure contient la *zymase* proprement dite qui dédouble le sucre en acide lactique, et la *lactacidase* qui transforme l'ac. lactique en alcool + CO^2 . Enfin la levure jouit de fortes propriétés réductrices (*réductase*) ; elle décolore le bleu de méthylène, elle transforme S en H^2S , et quand ce pouvoir réducteur décroît, on constate que la production d'alcool décroît aussi. De plus, quand on conduit la fermentation d'une certaine façon, on voit se produire de notables quantités d'ac. formique (P. Thomas, *C. R.*, t. 136, p. 1015). L'auteur montre ensuite qu'il apparaît probablement un précurseur labile de l'ac. lactique, lequel fournirait, soit l'ac. lactique, soit l'aldéhyde et l'acide formique, dont sortent ensuite soit le couple CO^2 + alcool, soit, par oxydation de l'aldéhyde en présence de O, l'acide acétique. Ce précurseur serait donc comme le carrefour d'où peuvent partir, dans des directions différentes, diverses actions diastasiques, dont l'une ou l'autre devient, selon les circonstances, la réaction prépondérante.

E. LAMBLING.

Sur la question de la teneur du sang en albumoses ; E. FREUND (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 361-368 ; 1.1908). — Enem

ployant, pour éliminer les albumines du sang, la méthode au mastic (pptation des colloïdes albumineux par un autre colloïde) de Michaelis et Rona (*ibid.*, t. 2, p. 219 et t. 3, p. 109), Abderhalden, E. Funk et London n'ont pas trouvé d'albumoses dans le sang (*Zeit. phys. Ch.*, t. 51, p. 269). Mais l'auteur soutient que la méthode au mastic précipite au moins 20 0/0 des albumoses présentes et qu'elle ne démontre rien en face des résultats positifs obtenus par d'autres méthodes plus sûres.

E. LAMBLING.

Recherches sur les conditions de dissolution et de précipitation de l'acide urique dans l'urine; DETERMEYER et WAGNER (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 369-395 ; 1.1908). — On a déterminé la solubilité de l'ac. urique d'une part dans la solution des cendres de l'urine normale, d'autre part, dans la solution des mat. org. Ces dernières étaient séparées des mat. minérales en épuisant par divers solvants le résidu de l'évaporation de l'urine à basse température. Les principales conclusions du travail sont que l'ac. urique est surtout maintenu en dissolution à l'état d'urate alcalin; qu'il est précipité par des ac. organiques, et surtout par l'ac. hippurique, et que cette pptation peut être empêchée par des mat. organiques et notamment par l'urochrome.

E. LAMBLING.

Sur des changements de solubilité des matières protéiques du lait et du sérum; A. J. J. VANDEVELDE (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 396-400 ; 1.1908). — L'auteur a montré que des liq. org. peuvent être conservés par addition de 10 vol. 0/0 d'une solution à 3 0/0 d'iodoforme dans l'acétone. En étudiant dans du lait colostrale ainsi conservé pendant 62 j. au maximum, les proportions des divers protéiques (1° ppté par $C^3H^4O^2$, à froid; 2° ppté dans le filtrat, par l'ébullition; 3° ppté dans le nouveau filtrat par l'alcool), on constate que la totalité des protéiques ainsi pptables a diminué, et qu'il y a eu aussi transformation du 3° de ces protéiques dans les deux autres. Dans le sérum, au contraire, la masse totale des protéiques s'est trouvée augmentée, et là aussi on voit deux fractions s'enrichir aux dépens d'une troisième.

E. LAMBLING.

De l'influence qu'exerce l'autolyse sur la production de précipitines par le lait; H. De WAELE (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 401-406 ; 1.1908). — Quand on provoque chez le lapin, par injection de lait, la formation d'un sérum précipitant, on obtient au début un sérum qui ne ppté pas encore le lait, mais ppté le lait

autolysé ; plus tard, quand le lait est ppté, le lait autolysé l'est toujours plus. En outre, le sérum pptant, engendré par injection de lait autolysé, est plus actif sur ce lait que sur le lait primitif, et plus actif encore sur du lait dont l'autolyse a été conduite plus loin encore. Il semble que ces faits soient explicables, non par la production de pptines partielles, mais par des transformations subies par la substance précipitigène sous l'action des leucocytes du lait.

E. LAMBLING.

Les affinités d'adsorption de l'invertine de la levure ; L. MICHAELIS (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 488-492 ; 1.1908). — Les solutions d'invertine ne sont pas pptées (affaiblies) par des colloïdes négatifs (kaolin, mastic, sulfure d'arsenic) ; elles le sont, au contraire, complètement par l'hydrate d'oxyde ferrique et l'alumine, qui sont des colloïdes électro-positifs. L'invertine est donc un colloïde électronégatif. Ainsi pptée, la diastase est encore active, quand on agite le ppté avec du saccharose. On peut se servir du kaolin pour débarrasser une solution d'invertine de l'albumine qui accompagne la diastase. Le filtrat n'a rien perdu de son activité.

E. LAMBLING.

Recherches chimiques sur l'éclampsie ; B. J. DRYFUSS (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 493-526 ; 1.1908). — Le placenta frais contient plus d'azote non coagulable chez la femme éclamptique que chez la femme normale, ce qui indiquerait que l'organe éclamptique a subi une autolyse. L'autolyse du placenta éclamptique marche plus vite, et fournit notamment plus de NH_3 que celle du placenta normal. Outre cet accroissement d'activité des diastases protéolytiques, on constate aussi une activité plus grande du côté de la diastase coagulante, et comme le sang des éclamptiques est plus riche en fibrine, on peut voir dans ces deux facteurs la cause des thromboses observées chez ces malades. On ne peut extraire du sérum ou du placenta d'éclamptiques aucune toxine, et l'injection du placenta éclamptique sec, émulsionné dans un liquide, ne reproduit aucun accident éclamptique. Ces premiers résultats ne résolvent nullement le problème posé, mais ils sont un encouragement à étudier de plus près la chimie du placenta éclamptique. Index bibliographique.

E. LAMBLING.

Recherches sur la signification des sels de chaux pour l'organisme en croissance ; H. ARON et R. SEBAUER (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 1-28 ; 1.1908). — Chez un mammifère en crois-

sance, le besoin de chaux doit être posé égal à au moins 1.2 0/0 de l'accroissement du poids du corps. Il suit de là qu'une alimentation qui est suffisamment « riche en chaux » quand elle est donnée en quantité telle qu'elle ne provoque qu'une petite augmentation du poids corporel, devient, au contraire, « pauvre en chaux » quand les rations ingérées sont telles qu'il y a accroissement considérable du poids. Quand il y a alimentation pauvre en chaux, la santé générale n'est pas troublée au moins jusqu'à une certaine limite, les os formés pèsent en moyenne autant que les os de même nom d'un animal normal, mais l'os est plus aqueux, moins riche en résidu sec, et ce résidu est moins riche en chaux. La teneur en chaux du sang et du muscle n'est pas diminuée, celle du cerveau l'est légèrement.

E. LAMBLING.

Sur la fermentation de l'acide formique par *Proteus vulgaris*; H. FRANZEN et G. BRAUN (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 29, 39; 1.1908). — A. Massen ayant montré que *Proteus vulgaris* détruit l'ac. formique (*Arbeiten aus dem kais. Gesundheitsamt*, t. 22, p. 330), l'auteur a étudié cette réaction quantitativement, en recherchant l'influence de la température, de la concentration en formiate, du temps, etc.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude des diastases et des antidiastases; M. JACOBY (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 40-41; 1.1908). — La neutralisation de la chymosine par l'antichymosine naturelle du sérum de cheval est empêchée par la présence d'un acide; pareillement, quand au mélange inactif de chymosine et d'antichymosine, on ajoute un acide, la chymosine reprend son activité. Réplique à Morgenroth et Willanen (*Arch. de Virchow*, t. 190).

E. LAMBLING.

Remarques sur la formation de lécithides; P. KYES (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 42-46; 1.1908). — La combinaison de venin de cobra avec la lécithine ou cobralécithide décrite par l'auteur (*ibid.*, t. 4, p. 99) n'est pas une simple combinaison d'adsorption, comme l'ont pensé Michaelis et Rona (*ibid.*, t. 4, p. 11) à la suite de leurs recherches sur la pptation du lab par les suspensions colloïdales de mastic, mais une vraie combinaison chimique. En effet, le cobralécithide exerce une hémolyse extrêmement rapide, il résiste à une ébullition de plusieurs heures, il n'est pas influencé par l'antivenine (sérum antivenimeux) de Calmette, il se prête à l'obtention d'une antivenine à avidité plus énergique que

celle de Calmette, enfin son pouvoir hémolytique n'est pas augmenté par addition de venin neuf ou de lécithine.

E. LAMBLING.

De l'action sensibilisatrice de substances fluorescentes sur la levure et sur le suc de levure ; H. von TAPPEINER (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 47-60 ; 1.1908). — L'addition de certaines substances fluorescentes (Rose bengale, acridine, bleu de méthylène, etc.) à de la levure délayée dans de l'eau et exposée, avec agitation, à la lumière diffuse, diminue ou annule le pouvoir fermentatif. D'autres corps fluorescents (fluorescéine, ac. dichloranthracène-disulfonique) n'agissent que peu ou pas du tout. Sur la levure tuée à l'acétone ou sur le suc, tous les corps fluorescents étudiés se sont trouvés actifs. L'action sur les diastases intracellulaires est donc sensiblement la même que sur les diastases extracellulaires (Cf. H. von Tappeiner, *D. ch. G.*, t. 36, p. 3035).

E. LAMBLING.

L'action de la lumière sur la peroxydase et la sensibilisation de cette diastase par des corps fluorescents ; K. JAMADA et A. JODLBAUER (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 61-88 ; 1. 1908. — On s'est servi de la peroxydase du raifort et on a dosé chaque fois à l'hyposulfite la quantité de I mise en liberté par la peroxydase, lorsqu'on la mettait en présence de $IK + H^2O^2$ en milieu acétique. On constate ainsi que déjà après 15 m. d'insolation, l'activité de la diastase est diminuée. Même résultat avec une lampe de quartz à vapeur de Hg de 3180 bougies Hefner, et plus accentuée encore quand, par l'emploi de vases en quartz, on permettait le passage aux rayons ultraviolets. La présence de O, qui est nécessaire à l'action des rayons visibles, ne l'est plus pour celle des rayons ultraviolets. Certains corps fluorescents (Eosine, Rose bengale) accentuent cette action. Index bibliographique.

E. LAMBLING.

La sensibilisation de la catalase ; M. ZELLER et A. JODLBAUER (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 84-97 ; 1.1908). — Les catalases (c'est-à-dire les diastases qui décomposent H^2O^2 avec dégagement d'oxygène moléculaire non actif) se comportent vis-à-vis de la lumière visible, des rayons ultra-violets et des substances fluorescentes à peu près comme les peroxydases (voy. le précédent extrait). On a employé la catalase du sang de bœuf et une catalase de la graisse. Index bibliographique.

E. LAMBLING.

L'influence de la constitution chimique de l'aliment azoté sur le pouvoir fermentatif et l'énergie de développement de divers champignons ; H. PRINGSHEIM (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 119-127 ; 2.1908). — De même que chez la levure, la faculté de fournir de l'alcool est liée chez *Mucor racemosus*, *Rhizopus tonkiniensis* et *Torula I*, à la présence, comme aliment azoté, de corps comme le glycocolle, l'alanine, la phénylalanine, le phénylglycocolle, l'ac. aspartique, l'asparagine, la tyrosine, l'ac. urique, qui renferment le groupe -NH-CH-CO- , tandis que *Allescheria Gayoni*,

Torula V, fermentent aussi avec les ac. métrnilique, sulfanilique, naphthionique, la méthylaniline, la diméthylaniline, l'acétamide, le chlorhydrate de pyridine, où l'azote est autrement lié. De même que Czapek l'a démontré pour *Aspergillus niger* (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 1, p. 538 ; t. 2, p. 557 et t. 3, p. 47), les ac. α -aminés ci-dessus constituent aussi l'aliment qui fournit chez *Mucor rac.*, *Rhizopus tonk.* et *Torula V* les plus abondantes récoltes de plante.

E. LAMBLING.

La formation d'huile de fusel par divers champignons ; H. PRINGSHEIM (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 128-131 ; 2.1908). — La leucine synthétique, donnée comme aliment azoté à divers champignons (*Mucor racemosus*, *Mucor γ Boidin*, *Rhizopus tonkiniensis*, *Monilia candida* et *Torula*) est transformée par ces organismes en huile de fusel (dosée d'après E. Beckmann, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs-u. Genussm.*, t. 2, p. 701, t. 4, p. 1899 et t. 10, p. 143). Moins il y a d'alcool produit, plus il est riche en huile de fusel. La levure en produit aussi, mais toujours moins.

E. LAMBLING.

Sur la biochimie des colloïdes ; J. FEIGL et A. ROLLETT (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 145-179 ; 2.1908). — L'argent (collargol et lysargine), le mercure (hyrgol), le bismuth, l'or (collaurine), le platine, le palladium, l'arsenic, le soufre, le sélénium, l'hydroxyde de bismuth (bismon), le calomel (calomello) colloïdaux, augmentent tous chez le chien (à petit estomac d'après Pawlow) la sécrétion gastrique, que ces métaux produisent d'ailleurs, sous leur état ordinaire ou en solution saline, une excitation ou un arrêt de cette sécrétion. Cette action uniforme serait donc, non une propriété individuelle de ces métaux, mais une conséquence de l'état colloïdal.

E. LAMBLING.

Sur la question de présence des albumoses dans le sang et spécialement dans le plasma; E. ABDERHALDEN (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 360-375; 2.1908). — Réponse aux critiques de Freund (*ibid.*, t. 7, p. 361), avec un exposé de la situation actuelle de la question, dont il ressort que la présence des albumoses dans le sang n'est pas démontrée.

E. LAMBLING.

Remarques sur le travail de Bianca Bienenfeld : La manière dont se comporte le lait de femme vis-à-vis de la chymosine et des acides; E. FULD et J. WOHLGEMUTH (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 376-377; 2.1908). — Les auteurs estiment qu'ils ont démontré (*ibid.*, t. 5, p. 118), contrairement aux conclusions du travail cité dans le titre ci-dessus (*ibid.*, t. 7, p. 262) que le lait de femme est coagulable par la chymosine, et que la preuve de ce fait se trouve même dans le travail de B. Bienenfeld (p. 278-279).

E. LAMBLING.

Transformation diastasique de l'adrénaline; C. NEUBERG (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 382-386; 2.1908). — Une solution diastasique extraite d'un mélanome (métastases d'une tumeur des capsules surrénales) ayant fourni avec l'adrénaline un pigment mélanique, l'auteur a étudié l'action de la diastase de la poche du noir de la seiche, sur divers composés. L'adrénation a donné une mélanine d'un brun noir; le résultat a été négatif avec la tyrosine, positif, au contraire, avec la p-oxyphényléthylamine et avec le tryptophane.

E. LAMBLING.

Action des colloïdes sur les diastases (I); L. PINCUSOHN (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 387-398; 3.1908). — *Action de colloïdes minéraux sur la pepsine.* Tous les colloïdes examinés, or, platine, argent, arsenic, bismuth, sélénium, cuivre, mercure, hydrate ferrique ont ralenti l'action de la pepsine sur l'édestine. Ces résultats sont contraires à ceux de Ascoli et Izar (*ibid.*, t. 5, p. 394) qui ont observé une accélération de l'autolyse du foie en présence de colloïdes inorganiques. L'action de la diastase a été suivie à l'aide des méthodes si commodes de Fuld (*ibid.*, t. 6, p. 501) et de Jacoby (*Arb. aus d. path. Inst. zu Berlin*, 1906, p. 655) qui sont suffisamment exactes et qui dispensent des dosages d'après Kjeldahl, bien plus fastidieux.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de la fraction de la leucine dans l'albumine; F. EHRLICH et A. WENDEL (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 399-437; 3.1908). — Cette fraction contient surtout trois acides

que les méthodes ordinaires d'hydrolyse des protéiques (cristallisation ou méthode par éthérification de E. Fischer) donnent toujours réunis et qui sont la l-leucine, la d-isoleucine et la d-valine. Les auteurs ont réussi maintenant à isoler de la caséine, de l'ovalbumine et de la levure une l-leucine dont le pouvoir rotatoire est exactement celui de la l-leucine synthétique (de $+15^{\circ}4$ à $+15^{\circ}77$ pour $(\alpha)_{\text{D}}^{20}$). La d-valine et la d-isoleucine n'ont pu être isolés, et d'une façon encore incomplète, qu'après transformation en leur racémique ou stéréo-isomère. Aucun autre isomère de la leucine n'a pu être caractérisé.

E. LANBLING.

Sur le dédoublement d'acides aminés racémiques au moyen de la levure (III) ; F. EHRLICH (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 438-468; 3.1908). — A l'aide de la méthode précédemment décrite (*ibid.*, t. 1, p. 8 et *D. ch. G.*, t. 40, p. 2538) et qui consiste à traiter l'ac. racémique par de la levure en excès en présence de sucre, l'auteur a réussi à préparer en sus des ac. aminés actifs déjà isolés, la *phénylalanine* et la *sérine*, sous la forme de l'antipode actif de l'ac. naturel, la sérine étant le premier exemple d'un ac. oxy-aminé dédoublé par la levure. Ont été obtenus aussi, et pour la première fois sous une forme active, l'ac. l- α -aminophénylacétique et l'ac. amino-méthyléthylacétique (isovaline). L'ac. β -aminobutyrique est aussi consommé par la levure, mais sans qu'on ait réussi à isoler jusqu'à présent un composant actif. L'auteur donne ensuite quelques renseignements sur la levure à employer, puis il explique que le champ d'action de cette méthode a paru d'abord restreint, puisqu'elle ne fournit jamais qu'un antipode actif, et que l'autre, qui est le naturel, c'est à dire le plus intéressant, est détruit. Mais depuis que E. Fischer a montré qu'avec la méthode d'inversion de Walden (E. Fischer, *D. ch. G.*, t. 40, p. 489) on peut passer d'un antipode optique à des dérivés de l'antipode opposé, la portée de la méthode s'est trouvée singulièrement agrandie.

E. LANBLING.

Sur la co-diastrase du suc d'expression de la levure; E. BUCHNER et F. KLATTE (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 520-557; 3.1908). — A. Harden et W. Young (*The Journ. of Physiol.*, t. 32, n° 1; *Proc. physiol. Soc.*, nov. 1904; *Proc. chem. Soc.*, t. 21, p. 189) ont montré que par un filtre Martin, à gélatine, on peut séparer le suc de levure en deux fractions inactives, et qui retrouvent leur activité quand on réunit le filtrat au résidu retenu par le filtre. Les auteurs ont observé que la dialyse produit la

même séparation, en une zymase inactive et une co-diastrase. Celle-ci subsiste dans le suc d'expression bouilli, lequel accélère considérablement une fermentation produite par le suc non bouilli. Pendant la fermentation du sucre au contact du suc frais, la co-diastrase disparaît, et la zymase encore existante est alors inactive, mais elle redevient active si on ajoute du suc bouilli. Lorsque le suc d'expression frais est resté pendant quelque temps sans sucre, la zymase disparaît, et la co-diastrase (suc bouilli) ajoutée alors ne produit plus d'effet. Après trois jours la co-diastrase aussi a disparu, et ce suc, bouilli, n'a plus aucune action. Diverses expériences, déjà commencées par Harden et Young, et reprises par les auteurs, tendent à établir que cette co-diastrase est peut être une combinaison organique phosphorée, qu'une lipase contenue dans le suc détruit peu à peu.

E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comporte la quinine dans l'organisme ; P. GROSSER (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 98-117 ; 21.2.1908). — Après un historique de la question, l'auteur décrit les méthodes qui lui ont servi à doser la quinine dans les urines, dans les urines albumineuses et dans les purées d'organe. Chez l'homme il n'a retrouvé dans l'urine que 8 à 46 0/0 de la quinine ingérée. La marche de cette excrétion a été étudiée. Par des essais de circulation artificielle à travers le foie (du chat), il a été démontré enfin que cet organe possède vis-à-vis de la quinine un fort pouvoir de destruction.

E. LAMBLING.

CHIMIE VÉGÉTALE

Influence du nitrate de sodium et du carbonate de calcium pour diminuer la toxicité dans ses rapports avec la croissance des plantes ; O. SCHREINER et H. S. REED (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 85-97 ; 1.1908). — Les actions physiologiques dont les racines des plantes sont le siège peuvent diminuer la toxicité de certains composés organiques, pourvu que la concentration initiale de la solution culturale ne soit pas capable d'amener la mort de la plante. Il est probable que le pouvoir oxydant de la racine joue un plus ou moins grand rôle dans l'action améliorante observée.

L'addition de certains sels inorganiques aux solutions de com-

posés organiques toxiques est favorable à la croissance des plantes ; l'action de ces sels inorganiques se combine à l'activité physiologique du végétal pour détruire la substance toxique, comme le montrent à la fois la croissance de la plante et les essais chimiques.

Substances toxiques étudiées : coumarine, acide cinnamique, cinnamate de sodium, vanilline. O. BOUDOUARD.

Influence des fertilisants sur la composition de la farine ; H. SNYDER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 604-611 ; 4.1908). — Des essais comparatifs ont été faits avec les engrais azotés, à base de potasse, à base d'acide phosphorique et avec les engrais complets (N, K^2O et P^2O^5). Les analyses des grains obtenus et les essais techniques montrent que non seulement le rendement en farine, mais aussi la valeur au point de vue de la fabrication du pain, augmentent si l'on fertilise le sol ; il y a une relation très étroite entre la quantité de matière assimilable du sol et la qualité de la farine obtenue. O. BOUDOUARD.

Effet de la température sur la respiration des pommes ; F. W. MORSE (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 876-881 ; 5.1908). — Entre 0 et 20°, les pommes subissent des transformations chimiques correspondant à une augmentation dans le dégagement de CO^2 dans le rapport de 1 à 2 et 1 à 3 pour une élévation de 10° : en été, les phénomènes deviennent encore plus nets. On doit tenir compte de ces faits dans la conservation des fruits.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE ANALYTIQUE

Système d'analyse qualitative pour les éléments communs (III) ; groupe de l'aluminium et du fer y compris le glucinium, l'uranium, le vanadium, le titane, le zirconium, le thallium ; A. A. NOYES, W. C. BRAY et E. B. SPEAR (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 481-563 ; 4.1908).

Pouvoir oxydant du peroxyde de sodium ; son emploi en analyse qualitative ; D. F. CALHANE (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 770-773 ; 5.1908). — Le peroxyde de sodium est le meilleur

agent oxydant pour le chrome en solution ; il se forme du perchromate de sodium stable en solution alcaline ; par acidification, il se produit un dégagement rapide et continu d'oxygène.

O. BOUDOUARD.

Le peroxyde de sodium en analyse quantitative ; S. W. PARR (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 764-770 ; 5.1908). — L'auteur préconise la fusion du réactif avec la matière à analyser dans un récipient fermé, dont on trouvera la description et le schéma au mémoire original. Il a appliqué la nouvelle méthode à la détermination du soufre dans les pyrites de fer et de cuivre, dans les charbons, cokes et cendres, dans le caoutchouc, à la détermination des halogènes et du soufre dans les composés organiques, à l'analyse du carborandum. Résultats très satisfaisants.

O. BOUDOUARD.

Dosage volumétrique du potassium à l'état de cobaltonitrite ; W. A. DRUSHEL (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 223-229 ; 25.11.1907). — Le dosage quantitatif du potassium à l'état de cobaltonitrite (R. H. Adie et T. B. Wood, *Journ. chem. Soc.* t. 77, p. 1076 ; *Bull.*, (3), t. 26, p. 78) peut être facilement transformé en procédé volumétrique. A cet effet, le potassium est préc. par un excès de cobaltonitrite de Na et le mélange est évaporé au B.-M. Le préc. séparé sur un filtre d'asbeste est oxydé par un excès de MnO^4K titré à chaud. L'excès de MnO^4K est titré ensuite par $(\text{CO}^2\text{H})^2$. Le procédé n'exige que très peu de temps, et donne des chiffres exacts.

V. THOMAS.

Séparation du fer et du manganèse ; R. B. MOORE et I. MILLER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 593-594 ; 4.1908). — La méthode est fondée sur le fait suivant : si à une solution de chlorure ferrique contenant de l'acide chlorhydrique libre, on ajoute de la pyridine en léger excès, le fer est complètement précipité à l'état d'hydrate, l'aluminium, le chrome et le zinc sont partiellement précipités, le manganèse, le nickel et le cobalt restent en solution.

O. BOUDOUARD.

Sur une nouvelle séparation du titane et du zirconium ; M. DITTRICH et S. FREUND (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 344-345 ; 14.12.1907). — Le procédé est basé sur la façon différente dont se comportent vis-à-vis des salicylates alcalins (Na ou Am), les sels de Ti et de Zr. Le premier donne naissance à un sel jaune $\text{TiO}^4(\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO})^2$ soluble dans l'eau chaude, tandis que le second

fournit en présence d'un excès de réactif un préc. blanc insoluble. Avec un mélange des sels des deux métaux, on observe cependant des phénomènes d'entraînement. Le mieux est d'opérer comme il suit :

A une solution bouillante de 10 gr. salicylate d'Am dans 50 cc. eau, ajouter lentement de façon à maintenir l'éb., la solution, exactement neutralisée par CO_3Na^2 , de nitrate de Ti et de Zr. Bouillir qq. minutes, ramener à 150-200 cc.; filtrer chaud, laver avec solution bouillante de salicylate. Peser le préc. après calcination à poids constant (ZrO^2). S'il renferme Ti, recommencer une deuxième précipitation. Le titane est préc. dans le liquide filtré par addition d'un grand excès d' Am^2O par ébullition prolongée. Calciner et peser TiO^2 .

	Résultats :			Au lieu de :		
TiO^2	0,0730	0,0690	0,1036	0,0724	0,0692	0,1030
ZrO^2	0,0456	0,0857	0,0855	0,0453	0,0892	0,0862

V. THOMAS.

Précipitation simultanée du titane et du zirconium en présence de fer ; M. DITTRICH et S. FREUND (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 337-343; 14.12.1907). — (Comparer M. Dittrich et R. Pohl, *Zeit. anorg. Chem.*, t. 43, p. 236; 1905; *Bull.* (3), t. 34, p. 1311). On peut séparer simultanément Ti et Zr en présence de fer, en réduisant au préalable les sels de fer à l'état ferreux et précipitant par l'acétate de soude, l'hyposulfite, le gaz sulfureux ou le sulfate d'ammoniaque. L'emploi du sulfate d'ammoniaque paraît recommandable, par suite de la rapidité avec laquelle la séparation peut être effectuée.

V. THOMAS.

Séparation du titane et du thorium par le salicylate d'ammonium ; M. DITTRICH et S. FREUND (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 346-347; 14.12.1907). — Le salicylate de thorium, comme l'a indiqué O. Kauffmann (*Inaug. Dissert. Rostock*, 1900) constitue un préc. lourd, amorphe, insol. dans l'eau. On peut par suite appliquer au mélange Th.-Ti, la méthode de séparation indiquée précédemment pour les mélanges Ti-Zr. On opère de la même façon.

	Résultats :			Au lieu de :		
TiO^2	0,0691	0,1023	0,0518	0,0686	0,1029	0,0515
ThO^2	0,0712	0,0889	0,0893	0,0720	0,0900	0,0900

V. THOMAS.

Détermination électrolytique du bismuth ; F. J. METZGER et H. T. BEANS (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 589-593 ; 4.1908). — La méthode proposée donne un dépôt métallique compact, adhérent, pouvant être facilement lavé et séché, et il n'y a aucun dépôt de peroxyde sur l'anode. On opère en présence d'acide borique, en solution diluée et chaude (70 à 80°). On trouvera au mémoire original un certain nombre de résultats expérimentaux.

O. BOUDOUARD.

Méthode technique pour la détermination du plomb dans les minerais, etc. ; A. H. LOW (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 587-589 ; 4.1908). — Le plomb est séparé à l'état d'oxalate, puis titré par le permanganate.

O. BOUDOUARD.

Comparaison de deux essais de minium ; E. E. DUNLAP (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 611-613 ; 4.1908). — Pour déterminer la quantité de litharge contenue dans un minium, on emploie soit la méthode à l'acétate de plomb, soit la méthode au peroxyde de plomb (par voie pondérale ou volumétrique). Après une étude comparative des deux procédés, l'auteur préconise le second comme étant le plus exact.

O. BOUDOUARD.

Dosage iodométrique du cuivre d'après de Haen ; L. MOSER (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 143-144 ; 28.10.1907). — Article de polémique. A la suite du travail de Gooch et Heath (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 55, p. 119, 1907 ; *Bull.*, (4) t. 4, p. 830), l'auteur maintient la conclusion qu'il a formulée dans son mémoire paru dans le *Zeit. anorg. Chem.*, t. 43, p. 597 ; 1904 [*Bull.*, (3) t. 34, p. 509].

V. THOMAS.

Dosage volumétrique du cuivre ; G. S. JAMIESON, L. H. LÉVY et H. L. WELLS (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 760-764 ; 5.1908). — Procédé fondé sur le titrage du sulfocyanate de cuivre avec une solution d'iodate de potassium en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique. La méthode donne de bons résultats.

O. BOUDOUARD.

Détermination du carbone dans les aciers, ferro-alliages et plumbagines par l'emploi d'un four à combustion électrique ; C. M. JOHNSON (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 773-779 ; 5.1908). — Avantages de la méthode : minimum de perte de chaleur ; minimum de place ; chauffage et refroidissement graduels des tubes ;

minimum de temps et de dépense. On trouvera des résultats comparatifs au mémoire original.

O. BOUDOUARD.

Dosage du plomb, du cuivre et de l'argent dans les sels organiques ; RINDL et SIMONIS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 838-840 ; 1908). — Le dosage du plomb dans les sels organiques se fait exactement par incinération de la matière avec SO^4H^2 concentré, puis pesée du sulfate.

La même méthode s'applique au dosage du cuivre ; elle est plus exacte que l'oxydation par NO^3NH^4 ou HgO .

Les sels d'argent halogénés seront traités en tube scellé par NO^3H fumant, additionné de KCl , ou traités par l'eau régale ; les combinaisons sulfurées ou azotées de l'argent laisseront de l'argent métallique par calcination.

H. COPAUX.

Quelles sont les substances qui renferment une liaison carbone-azote simple, facilement dédoublable ; H. EMDE (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 509-511 ; 30.11.07). — Comme complément au mémoire de Mohr, paru sous ce titre (*Bull. Soc. chim.*, t. 4, p. 958) l'auteur montre que le chlorure de styryltriméthylammonium se scinde par l'amalgame de Na en $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}^3$ et $\text{N}(\text{CH}^3)^3\text{HCl}$, tandis que la chlorhydrine qui en dérive par fixation de ClOH ne subit plus ce dédoublement. Il se réserve d'étudier l'influence des liaisons $\text{N}-\text{C}$ et $\text{C}=\text{C}$ l'une sur l'autre, suivant leur distance et la charge de l'azote.

F. MARCH.

Nouvelle réaction générale pour la distinction des liaisons multiples dans les combinaisons non saturées des séries grasse et aromatique ; E. MOLINARI (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4154-4161 ; 26.10.1907). — L'auteur, comme Harries l'a fait pour d'autres comp. non saturés, a préparé des ozonides par fixation de l'ozone sur la double liaison de certains ac. gras et huiles ; d'après lui, une triple liaison ne fixe pas O^3 , et parmi les dérivés benzén., les uns, sans double liaison vraie (formule centrique), ne donnent pas d'ozonides, et les autres, comp. éthyléniques vrais, fixent quantitativement l'ozone. Ces actions variées permettent de déterminer la nature de la non-saturation d'un prod. quelconque. Dans un mélange, une mat. grasse p. ex., si l'indice d'ozone (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 951 ; 1907) s'accorde avec l'indice d'iode, il n'y a que des doubles liaisons ; si le second est plus élevé que le premier, le comp. contient des triples liaisons.

Parmi les comp. acétyléniques examinés, les ac. stéarolique,

phénylpropiolique et son dér. o-nitré ne fixent pas O^3 , d'où formule centrique pour les deux derniers. Parmi les dérivés benzén., la résorcine, l'hydroquinone, la phloroglucine, le pyrogallol, la quinone, l'ac. cinnamique, le phénanthrène, l'anthracène, l'hydrazobenzène, l'amino-azobenzène, la benzidine, le naphthalène, les α - et β -naphtylamines, la quinoléine, fixent beaucoup d'ozone (formule avec doubles liaisons vraies); O^3 est sans action sur : benzène, toluène, xylènes, nitrobenzène, phénol, phénéto, pyrocatechine, ac. hydrocinnamique, diphenyle, benzophénone, diphenylméthane, fluorène, phénanthrène-quinone, azobenzène, naphthoquinone, anthraquinone, alizarine, pyridine, isoquinoléine. Pour ce qui est de l'ozonide du benzène étudié par Houzeau et Renard, puis par Harries et Weiss, la quant. prod. est très faible, si l'ozone utilisé est bien desséché.

M. SOMMELET.

Les réactions colorées en biochimie (I); F. A. STEENSMA (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 203-208; 2.1908). — Etude générale des réactions dans lesquelles un phénol donne une coloration avec une aldéhyde en présence d'un acide minéral. E. LAMBLING.

La « réaction à l'ammoniaque » pour la distinction entre les dérivés énoïques et cétoniques (I); A. MICHAEL et H. HAROLD (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4916-4918; 28.12.1907). — Les auteurs ont examiné l'action de l'ammoniaque sur quelques composés et en concluent, comme de leur précédente communication (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4380; 1907), que cette réaction ne permet pas de distinguer sûrement les formes énoïques et cétoniques, contrairement à ce qui est avancé par Hantzsch (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3804; 1907). L'ammoniaque aqueuse, au contraire, permet de caractériser et jusqu'à un certain point de séparer les formes desmotropes, quand elles sont peu sol. en H^2O ; les énoles sont dissous avec formation de sels énoïques, tandis que les cétones ne sont pas modifiées; on peut ainsi distinguer les 2 formes du tribenzoylméthane et du dibenzoylacétylméthane.

Ether énoïl-diacétylsuccinique (mélange de 2 formes énoïl.); la sol. éthéropétrolique laisse ppter à la temp. ord. par addit. de NH^3 sec des aig. f. à 80-84° de la forme cétonique; avec 3 bulles de NH^3 sec, il y a après qq. min. pption d'aig. f. à 76-78°.

L'énoïl-tribenzoylméthane en sol. chloroformique est ppté sous forme d'un mélange de sel énoïque et de cétone, et le cétol-dibenzoylacétylméthane en sol. dans C^2H^5Br était ppté sous forme de sel énoïque.

M. SOMMELET.

Sur la fixation de l'acide carbonique par des corps aminés amphotères ; M. SIEGFRIED et C. NEUMANN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 423-436 ; 17.2.1908). — L'auteur a montré qu'en présence de chaux les acides aminés fixent CO^2 sous la forme d'un carbamate de chaux soluble COO-R-NH-COOCa , qui passe dans le

filtrat et que l'ébullition décompose en CO^2Ca et en acide aminé. En pesant donc CO^2Ca et en dosant N dans le filtrat, on peut voir,

par la valeur du quotient $\frac{\text{CO}^2}{\text{N}}$, dans quelle mesure chaque groupe aminé réagit avec CO^2 . On a trouvé ainsi que le groupe aminé des acides aminés aliphatiques, glycocole, alanine, leucine, etc., est quantitativement transformé en groupe carbiné ; dans l'histidine, le groupe azoté de la chaîne latérale seul réagit, et non ceux du noyau d'imidazol. La phénylalanine et l'ac. phénylamino-acétique se comportent comme les acides aminés aliphatiques. Au contraire, les ac. amino-benzoïques et le phénylglycocole ne donnent pas la réaction. Celle-ci permet donc de distinguer un corps, comme le phénylglycocole, où N est fixé au C du noyau aromatique d'un autre corps, comme l'ac. phénylamino-acétique, où N est fixé à un C de la chaîne latérale. Pour les autres corps étudiés encore, voy. le mén. original.

E. LAMBLING.

Sur la fixation de l'acide carbonique par des acides aminés amphotères (VI) ; M. SIEGFRIED et H. LIEBERMANN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 437-447 ; 17.2.1908). — En étudiant sur des polypeptides de synthèse la réaction décrite dans l'extrait précédent, les auteurs ont constaté en général que le groupe NH^2 terminal réagit avec CO^2 quantitativement et le ou les groupes $-\text{NH}-\text{CO}-$ intermédiaires, partiellement. En comparant ces résultats avec ceux que donnent les fibrine-peptones tryptiques de Siegfried, on obtient quelques premières indications quant au nombre d'acides aminés qui sont associés dans ces corps.

E. LAMBLING.

Méthode pour l'examen rapide des préparations diastasiques ; W. A. JOHNSON (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 798-805 ; 5.1908). — Elle est fondée sur l'emploi de l'iodure d'amidon, et l'auteur précise les conditions d'emploi de la méthode Roberts (fécule de pomme de terre comme amidon-type ; 10 minutes comme durée de réaction ; 40° comme température). L'auteur étudie également les quantités de sucre qui sont formées lors des essais, pour des temps plus ou moins grands.

O. BOUDOUARD.

Sur la recherche et sur l'apparition de l'acide glyoxylique dans l'urine ; E. GRANSTRÖM (*Beitr. chem. Phys. u. Pathol.*, t. 11, p. 132-142; 12.1907). — L'auteur a étudié les causes d'erreur de la recherche de l'ac. glyoxylique dans l'urine à l'aide de la réaction colorée avec l'indol et SO^4H^2 , et il conclut à la nécessité d'isoler cet acide par pptation avec le sous-acétate de plomb et NH^3 , et de le transformer en acide oxalique ou en ac. aminoguanidine-glyoxylique F. 156-157°. On peut ainsi retrouver 0^{sr},2 d'ac. ajoutés à 500 ou 1000 cc. d'urine. Contrairement à ce qu'avance Eppinger (*ibid.*, t. 6, p. 492), l'auteur n'a pas réussi à démontrer avec certitude la présence de l'acide glyoxylique dans les urines normales ou pathologiques.

E. LAMBLING.

Essais avec le procédé de Stanek pour le dosage de la choline ; A. KIESEL (*Zeit. phys. Ch.*, t. 53, p. 215-239; 15.10.1907). — Le procédé de Stanek (pptation de la choline par le tri-iodure de K) ne donne pas de meilleurs résultats que l'ancien procédé de Schulze (pptation par l'ac. phosphotungstique et le sublimé). Le réactif employé ppte encore d'autres bases (Stanek, *ibid.*, t. 46, p. 230; t. 47, p. 83, et t. 48, p. 334).

E. LAMBLING.

Remarques sur le travail de M. Kiesel, intitulé : « Essais avec le procédé de Stanek sur le dosage de la choline » ; V. STANEK (*Zeit. phys. Ch.*, t. 54, p. 354; 28.1.1908). — Les critiques de Kiesel ont déjà été faites par l'auteur et il y a répondu dans *Zeit. f. Zuckerindustrie in Böhmen*, t. 29, p. 410.

E. LAMBLING.

Sur une méthode de dosage de l'indol dans les fèces ; W. von MORACZEWSKI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 42-47; 7.3.1908). — Le procédé consiste à distiller les fèces avec de l'eau, à traiter le distillat par SO^4H^2 et du nitrite de sodium et à comparer, à l'aide d'un colorimètre, l'intensité de la coloration rouge obtenue avec celle d'une solution étalon d'indol à 0^{sr},0002 0/0, traitée de la même façon. Il faut attendre, pour faire la comparaison, que la coloration rose ait atteint son maximum (2 h. environ).

E. LAMBLING.

Méthode de précipitation pour la détermination des huiles dans les matières odorantes et les préparations pharmaceutiques ; C. D. HOWARD (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 608-611; 4.1908). — Modification de la méthode de Mitchell (*Am. chem.*

Soc., 1899, t. 21, p. 1132), la rendant plus simple et plus rapide. En combinant cette méthode avec le procédé polariscopique, il est facile de reconnaître les falsifications des huiles essentielles. Quelques tableaux de résultats numériques confirment les résultats annoncés par l'auteur.

O. BOUDOUARD.

Méthode d'analyse des gommes ; F. C. Mc ILHINEY (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 867-872 ; 5.1908). — Par l'emploi de l'éther de pétrole dans certaines conditions précisées au mémoire original, l'auteur détermine la quantité de résine pouvant être ajoutée aux gommes.

O. BOUDOUARD.

Nouvelle méthode pour le dosage de la graisse et des matières non saponifiables dans les tissus animaux, avec une critique de quelques méthodes usuelles (I) ; M. KUMAGAWA et K. SUTO (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 212-347 ; 2.1908). En extrayant les mat. grasses d'une poudre de viande par sept d'entre les méthodes les plus recommandées, Gilkin a obtenu des résultats variant de 12.11 à 17.87 0/0 de poudre (*Arch. de Pflüger*, t. 95, p. 107). Les auteurs ont donc d'abord étudié l'énergie d'extraction des divers véhicules, en se servant d'un appareil spécial, où chaque solvant épuise la poudre de viande à sa température d'ébullition. Le solvant est ensuite évaporé, et la solution du résidu dans l'éther est filtrée, évaporée et le nouveau résidu est pesé. On trouve ainsi que lorsque l'alcool absolu a épuisé son action, les autres solvants n'enlèvent plus rien, tandis que lorsque les autres solvants ont épuisé leur action, l'alcool enlève un poids important de produits solubles dans l'éther, de telle sorte que si l'on pose égal à 100 l'extrait par l'alcool, les autres véhicules fournissent : alcool méthylique 99, éther acétique 77, chloroforme 72, acétone 62, benzène 53, éther absolu 46, éther de pétrole 45. On voit combien les solvants non miscibles à l'eau, notamment l'éther, restent bien loin derrière l'alcool, que l'on doit préférer, abstraction faite de la composition de l'extrait.

Cet extrait éthéré fourni par l'alcool a une composition des plus complexes, et plus du tiers au moins de ses constituants n'ont rien de commun avec la graisse. Il renferme beaucoup de N (4,24 0/0) et de P, dont une partie seulement appartient à la lécithine. Cette dernière (+ la jécorine et le protagon) font 25.5 0/0 de l'extrait. Il serait vain de chercher à séparer et à doser les graisses neutres contenues dans ce mélange. La seule chose possible, et d'ailleurs pratiquement suffisante, serait d'y doser par saponification les ac.

gras élevés (voir plus loin). Leur poids est au maximum de 60 0/0 de l'extrait.

Plusieurs auteurs ont montré que les tissus animaux épuisés par l'alcool fournissent encore de la graisse après qu'on les a traités par la pepsine chlorhydrique. Les auteurs ont donc étudié à ce point de vue leur poudre de viande épuisée à fond par l'alcool, mais en substituant à la méthode à la pepsine, qui est très longue, une méthode de saponification par les alcalis, avec addition ultérieure d'acide et épuisement par l'éther, dont le détail ne peut être donné ici et qui fournit beaucoup plus de « graisse restante » que la méthode à la pepsine. Le succès de ces essais a finalement conduit les auteurs à appliquer cette méthode de saponification directement à la poudre de viande et à isoler ainsi l'ensemble des acides gras élevés fournis par ce tissu. Ces acides gras sont ensuite purifiés à l'aide de l'éther de pétrole (voy. le mém. orig.) et pesés. Les auteurs estiment que la perte, par ce procédé, est de 11.1 0/0 du total des ac. gras. Ces ac. représentent environ 95.7 0/0 des graisses animales. Leur dosage équivaut donc pratiquement à celui des graisses.

[De ce travail très intéressant et qui contient encore un nombre considérable d'autres données, il ressort nettement que la plupart des déterminations de graisse dans les tissus animaux et végétaux dont on dispose actuellement, sont affectées d'erreurs sans doute considérables, et que la reprise de ces déterminations modifierait sans doute sur plus d'un point, nos théories actuelles sur la physiologie des graisses].

E. LAMBLING.

Sur la détermination des graisses dans les fèces et dans quelques denrées alimentaires d'après la nouvelle méthode de Kumagawa-Suto; Ryotaro INABA (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 346-355; 2.1908). — On a dosé dans les fèces et dans diverses denrées alimentaires les graisses neutres d'après Soxhlet et d'après le nouveau procédé Kumagawa-Suto (voy. le précédent extrait). L'extrait éthéré d'après Soxhlet a été pesé, puis saponifié et le poids des ac. gras élevés obtenu a été transformé par le calcul en graisse neutre. La même transformation a été faite pour le résultat du dosage des ac. gras d'après K—S. On a trouvé ainsi que si le résultat d'après K—S est égal à 100, celui d'après Soxhlet est égal, pour les excréments à 83.2-87.8, pour le riz à 19.2, l'orge à 31.18, la pomme de terre à 24.1, le froment à 3.7. Si l'on considère comme étant de la graisse, le poids total de l'extrait éthéré, comme on le fait souvent, l'erreur commise est

aussi très grande, car si le poids de la graisse réellement contenu dans cet extrait d'après K—S, est égal à 100, le poids brut de l'extrait est égal, pour les excréments à 104-112, pour le riz à 192, les pommes de terre 154, le froment 172, etc... E. LAMBLING.

Sur la recherche de l'acide chlorhydrique libre dans le contenu stomacal; F. A. STEENSMA (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 210-211; 2.1908). — L'auteur propose à la place du réactif de Günzburg (phloroglucine + vanilline), le mélange suivant : Phlorizine 2 gr., vanilline 1 gr., alcool absolu 30 cc. Sur un couvercle de creuset en porcelaine posé à l'envers sur un bain-marie bouillant, on dépose une goutte du réactif, lequel abandonne par évaporation un anneau jaune; au centre de cet anneau on dépose une goutte du liq. à examiner. Après évaporation on constate qu'il s'est formé sur le bord intérieur de l'anneau un liséré rouge-clair. La réaction est encore nette avec une sol. de HCl neutre au papier de tournesol et elle est caractéristique de HCl. Le réactif ne se conserve que peu de temps. Avec l'alcool méthylique la réaction est encore plus sensible (1:60000). E. LAMBLING.

Dosage de l'arsenic dans l'urine; Charles Robert SANGER et Otis Fisher BLACK (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 56, p. 153-167; 25. 11.1907). — Après avoir passé en revue les différentes méthodes préconisées, les auteurs exposent leur mode opératoire qui donne de bons résultats. Il comprend essentiellement : 1° Distillation de l'urine évaporée au préalable au B.-M. (200 cc. ramenés à 35 cc.) avec HCl (pour 200 cc. urine, 100 cc. HCl). L'arsenic passe dès le début : on distille la moitié du mélange; 2° Elimination dans le distillat. de HCl par addition de 25 cc. NO^3H conc. Après quoi, on concentre à faible volume, ajoute SO^4H^2 et continue l'évaporation. Aider au besoin, la destruction de la matière organique par traitement successif à NO^3H puis SO^4H^2 ; 3° Dosage de l'arsenic par la méthode de Marsh. Les auteurs seraient susceptibles de déceler jusqu'à 0,00008 mgr d'arsenic.

La méthode est applicable à l'analyse d'autres liquides renfermant des matières organiques, en particulier à l'analyse de la bière. V. THOMAS.

Sur la détermination du sucre du sang; I. BANG (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 327-328; 1.1908). — Le procédé consiste à se servir d'une centrifugeuse pour faire à plusieurs reprises un extrait alcoolique du sang et à doser le sucre par le procédé titrimé-

trique à l'hydroxylamine, décrit par l'auteur (*Méthode der Zuckerbestimmung*, Berlin, 1908 et Jessen-Hansen, *Biochem Zeitschr.*, t. 10, p. 249). 10 cc. de sang suffisent.

E. LAMBLING.

Recherches sur le sucre du sang ; P. RONA et L. MICHAELIS (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 329-337 ; 1.1908). — La méthode de coagulation des mat. alb. par adsorption au moyen du kaolin (*ibid.*, t. 3, p. 109) est applicable au dosage du sucre dans le sang, car ni dans les sol. aq. pures, ni dans le sérum, le kaolin ne fixe de glucose. L'hydrate ferrique colloïdal élimine aussi très bien les mat. alb. du sérum, et par ce procédé on retrouve aussi, comme avec le kaolin, tout le sucre que l'on ajoute à du sérum (débarassé de sucre par une conservation d'une durée suffisante en présence de CHCl_3). Mais dans du sang frais le procédé au kaolin donne toujours un peu plus de sucre que le procédé au fer, comme si le sang contenait un peu de sucre colloïdal qui serait ppté par l'hydrate ferrique et non par le kaolin, parce que ces deux colloïdes sont de charge électrique contraire. Dans cette direction, les auteurs espèrent trouver le moyen d'établir les diverses formes sous lesquelles existe le sucre de sang (sucre virtuel de Lépine, etc.).

E. LAMBLING.

Recherches sur le sucre du sang (II) ; L. MICHAELIS et P. RONA (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 356-359 ; 2.1908). — La différence entre les poids de sucre trouvés dans le sérum selon que l'on élimine l'albumine au moyen du kaolin ou de l'hydrate de fer colloïdal (*ibid.*, t. 7, p. 361) tient à la présence dans le kaolin d'un peu de MgO qui augmente finalement le résultat de la pesée (Méthode d'Allihn). Il faut donc avec le kaolin employer le polarimètre ou une méthode titrimétrique. Le reste du travail est une réponse aux critiques de Freund (*ibid.*, t. 7, p. 361).

E. LAMBLING.

Sur la manière de conduire la titration au formol dans des liquides fortement colorés ; S. P. L. SCERENSEN et H. JESSEN-HANSEN (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 406-420 ; 1.1908). — La titration des carboxyles libérés par l'hydrolyse des matières albuminoïdes, telle que la pratique S. (*ibid.*, t. 7, p. 61) est difficile, parfois impossible, quand les liquides sont fortement colorés, ce qui arrive lorsqu'on hydrolyse avec HCl . Les auteurs montrent que l'on peut, avec une perte minime de N, décolorer le liquide par addition de nitrate d'argent, dont l'excès doit être ensuite éliminé dans le filtrat.

E. LAMBLING.

Note sur la recherche du pigment biliaire ; E. A. STEENSMA (*Biochem. Zeitschr.*, t. 8, p. 209 ; 2.1908). — Il arrive souvent, dans la recherche du pigment biliaire, d'après Huppert-Salkowski, qu'il ne se produit pas la coloration verte ou bleue cherchée, parce que les conditions pour l'oxydation de la bilirubine ne sont pas favorables. L'addition d'une goutte d'une solution de NO^2Na à 1/2 0/0 fait souvent apparaître cette coloration.

E. LAMBLING.

Recherches sur la teneur de denrées végétales en azote, phosphore et soufre à l'état de combinaison organique ; A. STUTZER (*Biochem. Zeitschr.*, t. 7, p. 471-487 ; 1. 1908). — Description des méthodes employées par l'auteur pour le dosage de N, P et S organiques dans les graines, le foin, les tourteaux, etc. En ce qui concerne les résultats, on ne peut retenir ici que celui-ci, à savoir que la majeure partie de P et de S est en combinaison organique dans les végétaux.

E. LAMBLING.

Séparation de l'argile dans l'analyse de l'humus ; C. A. MOOERS et H. H. HAMPTON (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 805-807 ; 5.1908). — Discussion des diverses méthodes employées dans les laboratoires des États-Unis.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE INDUSTRIELLE

Préparation du chloroforme par électrolyse ; R. TREKHT-SINSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 734-741 ; 1906, fasc. 4). — L'auteur a réussi à produire le chloroforme par électrolyse en se plaçant dans des conditions analogues à celles dans lesquelles on obtient l'iodoforme industriellement. A une sol. contenant pour 100 gr. d'eau 50 gr. de $\text{CaCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}$, on ajoute de l'alcool (6 gr. par litre) ; on chauffe vers 58° - 63° , et l'on fait passer le courant sous une tension de 3 à 4 volts et avec une dens. de 4 amp. par déc². Dès la fermeture du circuit, CHCl^3 distille, on le recueille en amenant sa vapeur dans de l'alcool, d'où on le sépare (en partie) par addition d'eau. Les quant. indiquées sont celles qui paraissent donner le meilleur rendt. On peut remplacer CaCl^3 par KCl ou NaCl .

A. CORVISY.

CHIMIE GÉNÉRALE

Démonstration simple de la loi des gaz ; W. M. DEHN (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 578-582 ; 4.1908). — Description avec croquis d'un appareil de cours destiné à la vérification expérimentale de la loi des gaz parfaits.

O. BOUDOUARD.

Nouvelle méthode pour mesurer la tension de dissociation des sulfates ; L. WÖHLER, W. PLUDDMANN et P. WÖHLER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 703-717 ; 7.3.1908). — On a opéré par une méthode statique, avec un appareil (*fig.* dans l'original) où l'on a évité toute condensation de la vapeur de SO_3 , tout contact de celle-ci avec le mercure, tout joint en caoutchouc ou robinet graissé, en même temps qu'on s'est efforcé de rendre le plus rapide possible l'équilibre entre SO_3 et $\text{SO}_3 + \text{O}$; on a ainsi étudié les sulfates de Fe, Al, Cr, Cu, Ce, Th et Ti. Voici les principaux résultats obtenus. Il n'y a pas sensiblement de sol. solide d'oxyde dans le sulfate. Les sulfates neutres de $\text{Fe}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, Al et Th donnent directement des oxydes sans passer par l'état de sous-sulfate.

Par contre, on n'a pu obtenir les sulfates neutres anhydres de Cr ou Ti (TiO_2), mais on a des sels basiques : $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$, $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$. Avec SO_4Cu , on obtient $2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ et SO_3 n'engendre pas de sulfate cuivreux. Le sulfate cérique dégage de l'oxygène en se réduisant à l'état de sel cérique. D'après les tensions partielles de SO_3 déduites de la pression totale, on a calculé la chaleur de formation de quelques sulfates. On peut appliquer ces résultats à la séparation analytique de certains sulfates, par ex. $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ et SO_4Zn à 680° .

L. BOURGEOIS.

Sur la pratique des déterminations cryoscopiques ; PODA (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 1066-1069 ; 5.1908). — Description du cryoscope employé par l'auteur.

P. CARRÉ.

Sur le polymorphisme des liquides ; D. VORLÄNDER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4527-4537 ; 23.11.1907). — La production de liquides à structure cristalline n'est pas due à une isomérisie, même stéréochimique, car les dérivés diacétylé et dibenzoylé du dioxy-

tolane donnent des liquides cristallins comme ceux du stilbène. Les deux phases liquides cristallines de l'anisylidène-aminocinnamate d'éthyle offrent sensiblement la même constante diélectrique. En général les liquides cristallins se montrent optiquement uniaxes, même lorsque la substance solide est optiquement biaxe. La propriété de former des liquides cristallins se montre le plus souvent chez les éthers azoxybenzoïques, azoxy- et bromazoxycinnamiques, azocinnamique, anisylidène-, pipéronylidène-, phénylbenzylaminocinnamiques, anisolazocinnamiques, éthylacétoxybenzène-azocinnamiques; leur cristallinité liquide se manifeste soit sous la forme de gouttelettes aplaties, soit sous celle de gouttelettes allongées en bâtonnets. Les apparences de cristallinité liquide sont caractéristiques des dérivés *para* du benzène. L. BOURGEOIS.

Actions optiques des groupes atomiques non-saturés, immédiatement voisins ; R. NASINI (*Gazz. chim. ital.*, t. 37 p. 55-64 ; 22.5.1907). — Article de polémique contre Brühl à propos de ses notes et surtout de la dernière « *Actions optiques de groupes atomiques conjugués non-saturés* » (*D. ch. G.*, t. 40. p. 1153). L'auteur reproche à Brühl de passer systématiquement son nom sous silence et de s'approprier la priorité des nombreuses règles découvertes par lui, ou même de donner cette priorité à d'autres (Voir le mém. original). V. AUGER.

Sur l'obtention et les propriétés du polonium ; F. GIESEL (*D. ch. G.*, t. 41, p. 1059-1062 ; 11.4.1908). — A la sol. aqueuse de PbCl_2 brut de la pechblende, on ajoute un peu de SO^4H^2 pour ppter le radium, puis de l'ammoniaque. On met le ppté à digérer avec HCl en grand excès, on filtre et on renouvelle à plusieurs reprises l'épuisement de PbCl_2 par HCl , en recueillant chaque fois à part la liq. filtrée. On concentre fortement chaque portion, on sépare le PbCl_2 crist. et on ppte chaque eau-mère par H^2S . Celles des premières portions fournissent des sulfures d'arsenic, plomb, bismuth, cuivre, mercure ; celles des dernières ne donnent guère que CuS . Les sulfures mélangés, après épuisement par $(\text{NH}_4)^2\text{S}$, sont traités par HCl bouillant qui dissout Pb , Bi et aussi du radium E ; le résidu formé de CuS avec du polonium est mis en digestion avec NO^3H ; la liq. additionnée d'un excès d'ammoniaque donne un très léger ppté blanc, floconneux, qui, recueilli sur un filtre et séché, laisse une pellicule gris jaunâtre. On a ainsi une préparation de polonium entièrement active (phosphorescence, ozonisation de l'air, illumination de l'écran de ZnS). Ce ppté donne

avec HCl une liq. jaune brun, due non pas au polonium, mais sans doute au radium D. En deux années, il ne s'est pas fait trace d'hélium.

L. BOURGEOIS.

Remarques au sujet d'une note de M. Fr. Giesel sur le polonium ; W. MARCKWALD (*D. ch. G.*, t. 41, p. 1378-1379 ; 9. 5.1908). — Réclamation de priorité relative au mémoire précédent. Voir le mémoire de l'auteur (*Bull.*, 3^e série, t. 31, p. 760).

L. BOURGEOIS.

CHIMIE MINÉRALE

Sur la formation du peroxyde d'hydrogène ; Fr. FISCHER et O. RINGE (*D. ch. G.*, t. 41, p. 945-954 ; 11.4.1908). — Voir notamment Fischer et Brähmer (*ibid.*, t. 39, p. 940) ; Fischer et Marx (*ibid.*, p. 2555 ; *Bull.*, 4^e série, t. 2, p. 413, 497 et 1476). On a fait des expériences de combustion d'hydrogène soit au contact d'un filament Nernst, ou dans un tube capillaire de magnésie, ou par insufflation dans une flamme ou un arc voltaïque. On a vu se faire H_2O_2 avec l'hydrogène, à peu près comme avec l'oxygène ; il se formerait de l'ozone toutes les fois que ce produit, à mesure de sa formation, a été soustrait à des températures auxquelles son taux de formation est faible et sa vitesse de décomposition grande. Ainsi, il s'en fait, lorsque de la vapeur d'eau passe sur des filaments de Nernst, avec une vitesse telle qu'avec O il se ferait de l'ozone.

De même, si dans le tube de MgO chauffé au rouge, on chauffe assez vite le mélange vapeur d'eau et oxygène ; de même encore dans l'insufflation de la flamme d'hydrogène par de la vapeur d'eau. Une étincelle ou un arc produisant de l'ozone au sein de l'oxygène, engendre H_2O_2 , si on adjoint de la vapeur d'eau. Dans l'air immobile il se fait surtout NO_2 . Enfin, dans un ozoniseur à effluve, chauffé à 130°, la vapeur d'eau fournit des traces de H_2O_2 ; si l'on opère avec un mélange d'oxygène ou d'air et de vap. d'eau, il se fait de notables proportions de H_2O_2 , en même temps que de l'ozone (odeur sensible).

L. BOURGEOIS.

Sur la formation de peroxyde d'hydrogène par la décharge électrique tranquille ; W. LCEB (*D. ch. G.*, t. 41, p. 1517-1518 ; 9.5.1908). — A l'occasion du mémoire de MM. Fischer et Ringe

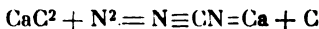
(voir plus haut), l'auteur rappelle, ainsi du reste que MM. Losanitsch et Jovitschitsch (*Bull.*, 3^e série, t. 18, p. 660), qu'il a obtenu (*Zeit. Elektroch.*, t. 12, p. 282) H_2O^2 par l'action de l'effluve sur CO ou CO^2 humides. Il est vraisemblable que H_2O^2 ne se forme pas par oxydation de H_2O , mais par celle de l'hydrogène.

L. BOURGEOIS.

Les réactions de quelques métaux chauffés en présence d'ammoniaque ; G. G. HENDERSON et J. C. GALLETLY (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 387-389; 4.1908). — Les auteurs ont expérimenté sur Mn, Cr, Mo, Tu, Ti, Sn, Pb, Zn, Cd, Al et Pd. Dans tous les cas, NH_3 a été décomposé avec formation vraisemblable d'un azoture, au moins provisoirement, l'azote pouvant ensuite se séparer du métal, car, en général, les températures de formation et de décomposition des azotures sont très rapprochées les unes des autres.

A. HÉBERT.

Préparation de l'argon de l'air à l'aide du carbure de calcium ; Fr. FISCHER et O. RINGE (*D. ch. G.*, t. 41, p. 2017-2030; 27.6.1908). — On fait circuler de l'air préalablement séché et désoxygéné par le cuivre au rouge, sur un mélange chauffé à 800° , de carbure de calcium (90 0/0) et de chlorure de calcium (10 0/0), qui absorbe l'azote sans renversement de la réaction, en donnant de la cyanamide calcique et du charbon :



Le mélange absorbant était contenu dans un large cylindre horizontal en fer à soudure autogène. On s'arrangeait de telle sorte que le gaz atmosphérique circulât plusieurs fois à travers C^2Ca et aussi sur divers autres réactifs, CuO , KOH , SO_4H_2 , P_2O_5 , sous telle pression réduite qu'on désirait avoir et le circuit étant parfaitement étanche (figures et description détaillée dans l'original). Par ce procédé, on a pu, en 2 jours et à très peu de frais, avec 7 kil. de C^2Ca , recueillir 11 lit. d'argon brut, de densité 19,94, celle de l'oxygène étant 16.

L. BOURGEOIS.

Sur la décomposition de l'antimoniure d'hydrogène ; A. STOCK, Fr. GOMOLKA et H. HEYNEMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 532-570; 9.2.1907). — On a mesuré (voir aussi Stock et Guttmann, *Bull.*, 3^e série, t. 34, p. 248), la vitesse de décomposition de SbH_3 , dans des ampoules de verre, par l'accroissement de pression à vol. constant; on tenait compte de l'absorption du gaz par l'an-

timoine. A 150° , pour un vase donné, déjà tapissé de plusieurs couches d'antimoine, cette vitesse est à peu près constante ; l'état de la surface influe notablement, mais non pas la concentration du SbH^3 qui a produit le miroir. Le coefficient étant 2,05 à 15° - 25° et 1,909 à 25° - 35° , et ceux des réactions chimiques à des T voisines étant compris entre 2 et 3, il y a lieu de penser qu'on est en présence d'une vraie réaction chimique. L'addition d'hydrogène est sans influence ; quant à la vitesse relative, elle varie à peu près comme la racine carrée de la concentration de SbH^3 . L'addition d'oxygène rend pendant quelques heures le miroir inactif ; ensuite ce dernier devient plus actif qu'auparavant ; du reste, cet effet de l'oxygène ne se manifeste qu'en présence de SbH^3 , ce qui donne à penser qu'il se fait d'abord une mince couche d'un sous-oxyde d'antimoine. Quant à l'antimoine noir (Stock et Siebert, *Bull.*, 3^e série, t. 36, p. 583), il n'est pas affecté par l'oxygène, mais, au contact de SbH^3 , il se convertit en antimoine ordinaire miroitant. Dans l'original, photographies de diverses variétés de miroirs d'antimoine.

L. BOURGEOIS.

Sur la théorie de la décomposition de l'antimoniure d'hydrogène ; A. STOCK et M. BODENSTEIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 570-575 ; 9.2.1907). — C'est vraisemblablement une réaction chimique lente, quelque peu troublée par un phénomène d'adsorption (voir le mémoire précédent). Les résultats peuvent se représenter par la formule $M = \alpha C^p$, où M est la quantité absorbée, C la concentration de SbH^3 , et α et p , deux constantes qui ne dépendent que de la nature de la couche d'antimoine et de la T. L. BOURGEOIS.

Sur les dissolutions des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide ; O. RUFF et J. ZEDNER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 1948-1960 ; 13.6.1908). — Un des auteurs a fait voir antérieurement (*ibid.*, t. 39, p. 828) que les produits décrits par M. Joannis (*Ann. chim. phys.*, 8^e série, t. 7, p. 5) sous le nom de *métaux-ammoniums* ne sont autres que le métal pur recouvert d'une mince couche de la sol. de celui-ci dans NH^3 liquide. Le présent mémoire s'occupe de la nature de ces dissolutions ; on y trouvera le tableau de leurs p. d'ébullition sous la pression ordinaire. Si l'on cherche à prendre le p. de fus. de ces sol. congelées, on trouve, surtout pour les sol. de Na, que pour un intervalle déterminé de T et entre d'assez larges limites de concentration, il se présente deux phases liquides ; on a cherché à déterminer aussi les T de parfaite miscibilité de ces deux phases. Pour le lithium et le

potassium, les données recueillies n'ont pas permis de dresser un diagramme complet, mais pour le sodium, il en a été autrement et on est arrivé à conclure qu'on peut, sans invraisemblance, admettre l'existence d'un composé $\text{Na}, 5\text{NH}_3$.

L. BOURGEOIS.

Sur un sulfate de césium et de calcium; J. D'ANS (*D. ch. G.*, t. 41, p. 1776-1777; 23.5.1908). — On introduit du gypse dans une sol. pas trop étendue de sulfate de césium; au bout de quelques heures, le gypse est entièrement converti en un sel double très stable ressemblant extérieurement à ceux de rubidium ou d'ammonium, correspondants; sa formule est $\text{SO}^4\text{Cs}^2 \cdot 2\text{SO}^4\text{Ca}$. Le thallium n'a pas fourni de sel double.

L. BOURGEOIS.

Sulfates neutres triples de calcium; J. D'ANS (*D. ch. G.*, t. 41, p. 1777-1779; 23.5.1908). — Lorsqu'on fait bouillir du gypse avec des sol. concentrées de sulfate de potassium ou d'ammonium et d'un métal de la série magnésienne, on voit bientôt le gypse se convertir en crist. microscopiques de *polyhalite*, $\text{SO}^4\text{K}^2 \cdot 2\text{SO}^4\text{Ca} \cdot \text{SO}^4\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$, dans le cas du magnésium, et en sel triple correspondant de l'un des autres métaux (cuivre, cadmium, nickel, zinc). Les sels de cuivre (bleu clair) et de cadmium se forment surtout très aisément.

L. BOURGEOIS.

Sur le percarbonate de baryum (carbonate de bioxyde de baryum); R. WOLFFENSTEIN et E. PELTNER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 275-280; 8.2. 1908). — Duprey et Balard avaient obtenu (*C. R.*, t. 55, p. 736 et 738) H_2O^2 par l'action de CO^2 sur BaO^2 en suspension dans l'eau. Cette réaction se produit en effet, mais s'arrête bientôt. Si BaO^2 est pris en grand excès, on voit CO^2 s'absorber complètement, sans cependant qu'il s'engendre de H_2O^2 ; ce dernier produit n'apparaît que lorsque le gaz carbonique a saturé le bioxyde de baryum. C'est qu'il s'est fait un composé intermédiaire, le *carbonate de bioxyde de baryum* ou *percarbonate de baryum*, CO^4Ba , qui peut s'isoler si l'on a soin d'opérer sur des liqueurs de moyenne concentration. Le mieux est de saturer lentement de gaz carbonique une sol. à 30 0/0 de BaO^2 , refroidie à 0°. On recueille ainsi une poudre jaune clair, perdant lentement H_2O^2 au contact de l'eau froide, pouvant se laver à l'alcool et à l'éther. Ce produit est toujours hydraté, mais il ne renferme pas de H_2O^2 de cristallisation.

L. BOURGEOIS.

Sur les percarbonates; R. WOLFFENSTEIN et E. PELTNER (*D. ch. G.*, t. 41, p. 280-297; 8.2.1908). — Voir notamment Constam et von Hansen (*Zeit. Elektroch.*, t. 3, p. 137 et 445). — L'action de CO^2 sur le bioxyde ou le trioxyde de sodium engendre des sels soit monosodiques, soit disodiques de deux acides percarboniques CO^4H^2 et CO^5H^2 . Ces sels pour lesquels nous conservons la nomenclature de l'auteur, renferment en général de l'eau de cristallisation, mais pas de H^2O^2 .

Ainsi, si l'on triture 38 gr. de Na^2O^2 avec 50 gr. de glace, si l'on fait passer un courant de CO^2 sur le mélange maintenu au-dessous de 0° et si l'on ajoute graduellement 50 autres gr. de Na^2O^2 dès qu'il s'est épaissi, on obtient un sel peu stable, mais pouvant être lavé à l'alcool et à l'éther et séché à froid dans le vide, c'est le *carbonate de bioxyde de sodium*, CO^4Na^2 , 1,5 H^2O . En faisant agir CO^2 jusqu'à refus, on a un *bicarbonate de bioxyde de sodium*, $\text{C}^2\text{O}^6\text{Na}^2$, moins altérable.

On a fait aussi agir CO^2 sur l'*hydrate de natryle* $\text{O}=\text{NaOH}$ obtenu par Tafel (*Bull.*, 3^e série, t. 14, p. 14) en traitant Na^2O^2 par l'alcool absolu : en l'absence de toute humidité, l'action est nulle, mais elle se déclare avec violence en présence d'une trace d'eau. Si l'on hydrate préalablement l'hydrate de natryle en le triturant avec de la glace de telle sorte que la masse renferme 26 à 30 0/0 d'eau, et qu'on traite avec précaution par CO^2 gazeux ou solidifié, le produit maintenu à 0° , on obtient un *bicarbonate de trioxyde de sodium*, CO^4NaH ou $\text{C}^2\text{O}^7\text{Na}^2$. — Les auteurs ont préparé par action de H^2O^2 sur l'éthylate de sodium au sein de l'alcool absolu, un ppté de formule $\text{NaO.OH} + x\text{H}^2\text{O}^2$, qui, à l'eau oxygénée de cristallisation près, serait isomère de l'hydrate de natryle et, comme lui, serait $\text{Na}^2\text{O}^2.\text{H}^2\text{O}$. Traité par CO^2 , ce produit engendre un autre *bicarbonate de trioxyde de sodium*, CO^4NaH ou $\text{C}^2\text{O}^7\text{Na}^2$, plus stable que son isomère. En n'employant que la proportion strictement nécessaire de CO^2 , on peut obtenir un *carbonate de trioxyde de sodium*, CO^5Na^2 , plus altérable que le sel acide.

L. BOURGEOIS.

Sur des sels de zirconium (II); A. ROSENHEIM et P. FRANK (*D. ch. G.*, t. 40, p. 803-810; 9.3.1907). — Les sol. chlorhydriques ou bromhydriques laissent déposer difficilement le *chlorure de zirconyle*, $\text{ZrOCl}^2.8\text{H}^2\text{O}$, ou le *bromure*, $\text{ZrOBr}^2.8\text{H}^2\text{O}$. L'évaporation à chaud d'une sol. acidulée par NO^3H , fournit le *nitrate de zirconyle*, $\text{ZrO}(\text{NO}^3)^2.2\text{H}^2\text{O}$; l'évaporation à froid dans le vide sec donne le *nitrate neutre de zirconium* $(\text{NO}^3)^4\text{Zr}.5\text{H}^2\text{O}$. Le sulfate en sol. sulfurique

que donne un *acide zirconylsulfurique* $\text{ZrO}(\text{SO}^*\text{H})^2, 3\text{H}^2\text{O}$, perdant ses $3\text{H}^2\text{O}$ à $100^\circ\text{--}120^\circ$. L'addition d'éther à une sol. alcoolique de ZrCl^4 ppte une poudre blanche qui est $\text{Zr}^2\text{O}^3\text{Cl}^2, 5\text{H}^2\text{O}$. De même, on obtient, par l'azotate, $\text{Zr}^2\text{O}^3(\text{NO}^3)^2, 5\text{H}^2\text{O}$ et de même aussi, par une sol. de zircone hydratée dans CNSH, fortement concentrée, puis traitée par l'éther, $\text{Zr}^2\text{O}^3(\text{CNS})^2, 5\text{H}^2\text{O}$. Les sulfates doubles $\text{Zr}^2\text{O}^3(\text{SO}^*\text{R})^2, x\text{H}^2\text{O}$ décrits antérieurement sont hydrolysés par l'eau pure et doivent être recristallisés dans une sol. étendue d'un sulfate alcalin. On obtient le sel de potassium $\text{Zr}(\text{SO}^*\text{K})^4, 3\text{H}^2\text{O}$ en lamelles et le sel de sodium $\text{Zr}(\text{SO}^*\text{Na})^4, 4\text{H}^2\text{O}$, en aiguilles très sol. L'ac. oxalique ppte d'une sol. aqueuse d'un sel de zirconium un *oxalate de zirconyle*, $\text{C}^2\text{O}^4\text{ZrO}, 4\text{H}^2\text{O}$, gélatineux, sol. dans un excès d'ac. oxaliquæ. Une sol. de zircone dans $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$ fournit par évaporation de grands prismes limpides de $\text{ZrOH}(\text{C}^2\text{O}^4\text{H})^2, 7\text{H}^2\text{O}$. De même, en saturant de zircone la sol. d'un oxalate mono-alcalin, on a p. ex. $\text{Zr}(\text{C}^2\text{O}^4\text{K})^4, 5\text{H}^2\text{O}$. L'ac. tartrique ppte de même, des sol. de ZrCl^4 , un *tartrate de zirconyle*, $\text{Zr}^2(\text{OH})^2\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^6, 6\text{H}^2\text{O}$, amorphe, sol. dans les ac. et les alcalis. On a encore obtenu le tartrate double $\text{ZrO}(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6\text{K})^2, 3\text{H}^2\text{O}$, petites aiguilles peu sol.

L. BOURGEOIS.

Tétrachlorure de zirconium et zircone hydratée colloïdale (III); A. ROSENHEIM et J. HERTZMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 810-814; 9.3.1908). — On a fait bouillir au réfrigérant ascendant, en l'absence de toute trace d'eau, ZrCl^4 avec des ac. organiques, des éthers de ceux-ci, des acétones ou aldéhydes diverses, au besoin en opérant au sein de l'éther ou du chloroforme. On a ainsi avec le benzoate d'éthyle, $\text{ZrCl}^4, 2\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}^2.\text{C}^2\text{H}^5$, crist. blancs très altérable à l'air. Avec l'ac. salicylique, croûtes blanches crist; avec les éthers, $\text{ZrCl}^2(\text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CO}^2-\text{CH}^3)^2$ et $\text{ZrCl}^2(\text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CO}^2-\text{C}^2\text{H}^5)^2$ croûtes blanches crist.; avec l'aldéhyde, $\text{ZrCl}^2(\text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{COH})^2$ crist. jaunes; avec l'ac. benzoïque, $\text{ZrCl}^2(\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}^2)^2$, crist. blancs; avec l'ac. acétique, *acétate neutre de zirconium* $(\text{CH}^3\text{CO}^2)^4\text{Zr}$, prismes microscopiques sol. dans l'eau, l'alcool, insol. dans l'éther, altérables à l'air en donnant d'abord un *acétate de zirconyle*, $\text{ZrO}(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2$, stable à l'air sec, sol. dans l'eau et dans l'alcool, décomposé par l'air humide.

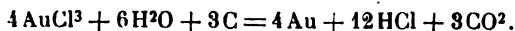
L. BOURGEOIS.

L'action du cuivre, du bismuth et de l'argent sur l'acide nitrique; J. H. STANSBIE (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 365-367; 4.1908). — L'auteur a opéré, au moyen d'un appareil spécial, dans une atmosphère de H. Aussitôt que l'acide arrive au contact de Cu, il

se dégage de l'acide hypo-azotique et le dégagement de ce gaz se poursuit d'une façon uniforme pendant tout le temps de la dissolution. Le même phénomène se produit pour Bi, mais le dégagement est moins considérable que pour Cu. Enfin pour Ag, NO³ ne se dégage en petite quantité qu'à la fin de la réaction. Les trois solutions obtenues contiennent les nitrates et les nitrites des métaux étudiés.

A. HÉBERT.

La réduction du chlorure d'or par le charbon de bois; D. AVERY (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 255-258; 3.1908). — La réduction des sels métalliques en solution aqueuse par le charbon de bois est due à la décomp. de la molécule d'eau avec formation de l'acide libre du sel et oxydation du charbon en CO², la réaction étant activée par la chaleur; cette réaction peut se traduire par l'équation :



Les gaz occlus, tels que H et CO, réduisent AuCl³ et peut-être aussi les autres sels métalliques. Une grande portion des produits de réduction est retenue d'une façon persistante par le charbon de bois et ne peut pas être mise en liberté par simple ébullition.

A. HÉBERT.

Sur l'osmium; O. MAKOWKA (*D. ch. G.*, t. 41, p. 943-944; 11.4.1908). — Un courant de gaz acétylène passant dans une sol. aqueuse étendue de peroxyde d'osmium en ppte complètement le métal (voir aussi Philipps, *Zeit. anorg. Ch.*, t. 6, p. 229); au contraire, si C²H² est ajouté sous forme de sol. dans l'acétone, l'osmium prend la forme colloïdale. Si l'on chauffe à 100-110°, il se dépose complètement.

L. BOURGEOIS.

Sur les solutions colloïdales d'hydrure de palladium; C. PAAL et J. GERUM (*D. ch. G.*, t. 41, p. 805-817; 21.3.1908). — Le palladium colloïdal préparé par le procédé Paal et Amberger (*Bull.*, 3^e série, t. 34, p. 1277 et 4^e série, t. 2, p. 1154) absorbe l'hydrogène en proportions très variables (926 à 2952 vol.) déduction faite de celui qui s'unit à l'oxygène présent; en tout cas, ce pouvoir absorbant est plus considérable que celui du noir de palladium. Lorsqu'on chauffe une de ces solutions colloïdales, tout l'hydrogène n'est pas restitué (il en reste environ les 3/5), tandis que l'hydrure de palladium colloïdal desséché et chauffé à 140° rend presque la totalité de son hydrogène.

L. BOURGEOIS.

Sur l'hydrure de palladium; C. PAAL et J. GERUM (*D. ch. G.*, t. 41, p. 818-819; 21.3.1908). — Tandis que l'hydrure de palladium formé par l'addition d'hydrogène au noir de ce métal pris l'état sec, dégage par la chaleur 674 vol. d'hydrogène, l'hydrure obtenu en saturant d'hydrogène le même noir mis en suspension dans l'eau, dégage par la chaleur 1204 vol. L. BOURGEOIS.

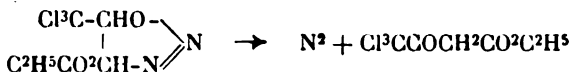
CHIMIE ORGANIQUE

Sur la spongostérine, la cholestérine de Suberitis domuncula; M. HENZE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 427-432; 4.5.1908). — L'auteur rectifie la formule de la spongostérine qui devient $C^{27}H^{48}O$, soit donc un homologue de la cholestérine, F. 123-124°. L'acétate de spongostéryle est en paillettes nacrées, F. 124°. L'acétate de monobromospongostéryle $C^{27}H^{46}O(C^2H^3O)Br$ est en paillettes brillantes fusibles à 157°. Réduit par la poudre de Zn et l'ac. acétique, il redonne la spongostérine. Bromacétylspongostérine $C^{27}H^{47}BrOC^2H^3$, cristaux fus. à 171°. Chlorure de spongostéryle, cristaux fus. à 71°. Sa réduction n'a pas conduit au spongostène cherché, analogue au sitostène dérivé de la cholestérine. E. LANBLING.

Méthylates ferriques cristallisés; K. A. HOFMANN et G. BUGGE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3764-3766; 13.8.1907). — Diméthoxyferriformiate $(CH^3O)^2FeO^2CH$. Poudre crist. jaune obtenue par l'action de l'air sur la sol. méthylique de formiate ferreux. — Diméthoxy-ferri-acétate $(CH^3O)^2FeO^2C.CH^3$. Prismes jaunes, obtenus comme les précéd. — On n'a pas pu obtenir de combinaisons analogues avec l'alcool éthylique. V. AUGER.

Contribution à l'étude de l'hématine; W. KUESTER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 505-556; 21.5.1908). — I. Recherches sur la réduction des anhydrides méthyléthylmaléique et méthylpropylmaléique. — II. Préparation de l'imide de l'acide diéthylmaléique (ac. xéronique) et de quelques imides d'ac. phtaliques hydrogénés. — III. Recherches sur l'hémopyrrol que l'auteur considère comme un mélange. E. LANBLING.

Synthèse d'éthers d'acides β -cétoniques au moyen de l'éther diazoacétique; F. SCHLOTTERBECK (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3000-3002; 20.6.1907). *Trichloro-acétylacétate d'éthyle* $\text{Cl}^3\text{C}.\text{COCH}^2\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$. — Le diazoacétate d'éthyle réagit à froid sur le chloral, mol. à mol., en laissant dégager de l'azote. Le mécanisme de la réaction est probablement :



On purifie le produit obtenu par fractionnement dans le vide. C'est un liquide incolore. $D^{18} = 1,41$; odeur douce, éb. : 117° sous 11 mm. On l'a déjà obtenu par chloruration directe de l'éther acétylacétique.

V. AUGER.

Remarques sur la note de M. Stadnikoff, sur les acides α -aminés et iminés; G. CIAMICIAN et P. SILBER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1801-1802; 10.4.1907). — Les auteurs constatent que le travail de M. S. fait double emploi avec celui qu'ils ont publié en 1906, sur l'action de CNH sur l'aldéhydate d'ammoniaque et que, si cet auteur désirait continuer l'étude des imino-acides, il aurait pu se mettre en rapport avec eux pour éviter toute recherche faisant partie du domaine déjà étudié ou mis à l'étude.

V. AUGER.

Sur les acides carbithioïques (II). L'acide acétique sulfuré CH^3CSSH ; J. HOUBEN et H. POHL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1303-1307; 18.3.1907). — *Acide méthyl-carbithioïque ou acide dithio-acétique* CH^3CSSH . On l'obtient en traitant la sol. étherée de CH^3MgI par CS^2 , vers -45° . On décompose la sol. par la glace, puis par HCl à 0° . L'acide, en sol. dans l'éther, est amené en sol. aq. à l'état de sel de Na, puis, de nouveau isolé en sol. étherée par add. de HCl glacé à la sol. alcaline et enfin distillé dans le vide. Huile jaune-rouge d'odeur repoussante; éb. 37° sous 15 mm, insol. en Aq, très sol. dans les solvants neutres. D. à 20° : 1,24. C'est un acide très fort, qui déplace l'ac. acétique et même l'ac. formique de leurs sels alcalins. *Sels*. Sol. dans l'eau : alcalins; alcalino-terreux; Mg; Al. Insol : tous les sels des métaux lourds, qui sont colorés en jaune, brun, brun-vert, etc. Les sels de Fe au max. et min. sont sol. dans l'éther et CHCl^3 . HCl gazeux déc. l'acide et le transforme en une masse jaune amorphe. Les réducteurs donnent avec la sol. alcaline de l'acide une huile jaune

inodore. Les oxydants tels que I en sol. dans IK et l'air transforment cet acide en *disulfure de thio-acétyle* (CH^3CSS)².

V. AUGER.

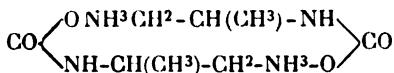
Sur les acides carbithioïques (III). Acides propionique, butyrique, isovalérique et isocaproïque sulfurés ; J. HOUBEN et H. POHL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1725-1730 ; 9.4.1907). — La préparation de ces acides a été effectuée comme on l'a vu dans la précéd. note. — *Acide dithio-propionique ou éthylcarbithioïque* $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CSSH}$. Obtenu avec CS^2 et $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$. Huile jaune-rouge. Eb. 48° sous 17 mm ; $d^{20} = 1.12$. *Sels*. Les sels alcalins sont sol. *Sel de Zn* ppté jaune, sol. en CHCl^3 , de formule probable $(\text{C}^2\text{H}^5\text{CSS})^2\text{Zn}, \text{ZnS}$. On a obtenu des précipités colorés avec les sels de *Hg* (min.), *Hg* (max.), *Ag*, *Fe* (min.) et *Fe* (max.), les deux derniers sol. dans l'éther ; *Pb*, *Cu*. — *Acide dithio-butyrique normal ou n-propylcarbithioïque*, $\text{C}^3\text{H}^7\text{CSSH}$. Obtenu comme le précéd. Huile jaune-rouge ; éb. 59° sous 13 mm. ; $d^{19} = 1.08$. — *Acide dithio-isovalérique ou isobutyl-carbithioïque* ; huile jaune-rouge. Eb. 84° sous 33 mm. ; $d^{19} = 1.008$. — *Acide dithio-isocaproïque ou isoamyl-carbithioïque* ; huile jaune-rouge. Eb. 84° sous 10 mm. ; $d^{22} = 0,98$. Les sels de ces trois derniers acides sont semblables à ceux du premier.

V. AUGER.

Sur des réactions à basse température ; W. PETERS (II. Sulfures et carbamates) (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1478-1482 ; 16.3.1907). — H^2S s'unit à différentes amines primaires, secondaires ou tertiaires, dans la proportion de 1 mol H^2S pour 2 mol. de base. CO^2 s'unit avec une ou deux mol. de base primaire ou secondaire ; avec les bases tertiaires, il n'y a pas réaction. La préparation de ces composés a été effectuée en sol. étherée, à -70° , et les prod. formés ont été essorés à basse température sur plaque poreuse. Voici la liste des produits obtenus :

SULFURES. *Sulfure de propylammonium*, crist. déc. vers -10° . *Sulfure de diéthylammonium*, déc. vers -5° . *Sulfure de triéthylammonium*, déc. à -55° . *Sulfure de tripropylammonium*, déc. à -50° . *Sulfure d'as.-diméthylhydrazonium*, déc. à -50° . *Sulfure de pentaméthylène-diammonium*, déc. à -70° . *Sulfure de pipéridinium*, aig. déc. vers -5° . *Sulfure de coninium*, déc. — 12° .

CARBAMATES. *Carbamate de diéthylammonium*, prismes déc. à -25° . *Carbamate de propylène-diammonium*,



déc. — 40°. *Carbamate de pentaméthylène-diammonium*, déc. + 10°.

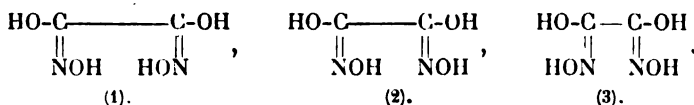
Des essais infructueux ont été faits dans le but de préparer le dérivé d'addition iodé de l'éther glutaconique, le dérivé bromé de la trithioaldéhyde ou de la trithioacétoïne et les dérivés tétrabromés des sulfure et sélénure d'éthyle. On a pu obtenir, en sol. sulfocarbonique, à basse température, des cristaux brun-foncé de PI^5 , mais l'analyse n'en put être effectuée.

V. AUGER.

Sur les combinaisons des acides aminés avec l'ammoniaque ; P. BERGELL et J. FEIGL (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 173-176 ; 6.4.1908). — Les auteurs ont décrit précédemment (*ibid.*, t. 54, p. 258) des combinaisons de NH^3 avec des acides aminés, lesquelles appartiennent au type de la diglycinimide. Ils démontrent maintenant que cette imide est transformée par les alcalis dans l'ac. diglycolamidique $NH(CH^2-COOH)^2$, dont ils décrivent le dérivé β -naphtalène-sulfonique et qui est identique à l'acide de Heintz (*Ann. Chem.*, t. 122, p. 266, et t. 145, p. 49).

E. LAMBLING.

Sur un nouvel acide oxal-hydroxamique ; V. PAOLINI (*Gazz. chim. ital.*, t. 37 (II), p. 87-91 ; 29.5.1907). — On connaît déjà deux acides de ce nom. Celui qui est décrit ici représenterait le troisième isomère possible :



Acide oxalhydroxamique isomérique. On ajoute à une sol. aq. de 1 mol. de glyoxal, 2 mol. d'ac. de Piloty ($C^2H^5SO^2NHOH$), et on verse dans la sol. refroidie, goutte à goutte, 6 mol. de KOH en sol. 2 N. Après avoir chauffé au B.-M., on neutralise par l'ac. acétique et précipite par l'acétate de cuivre. Le *sel de cuivre*, $C^2N^2O^4Cu^2, 3H^2O$, perd son eau sur H^2SO^4 ; il est à peine sol. dans l'eau. Mis en suspension dans l'alcool absolu et décomposé par H^2S , il fournit après évap. du solvant, l'*acide* libre crist. en belles lamelles incol. f. à 83°, déc. vers 90°, explosant lorsqu'on le chauffe brusquement. Cet acide est hygroscopique ; $FeCl^3$ le colore en rouge. Il diffère des deux isomères connus par son point de fusion et la composition de son sel de Cu ; il ne précipite pas par les sels de Ca, Ba, Zn, Ag.

V. AUGER.

Sur l'acide sulfocyanique anhydre ; A. ROSENHEIM et R. LEVY (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2166-2169 ; 30.4.1907). — On fait tomber

lentement H^2SO^4 sur un mélange de KCSN sec et de P^3O^5 à parties égales. L'appareil est rempli d'hydrogène; on y fait le vide à 50 mm. environ, et on laisse passer lentement un courant de H. Le ballon est refroidi dans la glace, et le récipient dans un mélange glace-sel. L'acide sulfocyanique distille et cristallise dans ce vase. Il se décompose lentement vers 0° et fond environ vers $+5^\circ$. Laissé à l'état fondu à la temp. ord. il jaunit, puis se transforme brusquement avec échauffement, en un amas d'aig. jaunes.

V. AUGER.

Sur les produits d'addition des phosphines, arsines et stibines trialcoylées; A. HANTZSCH et H. HIBBERT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1508-1519; 25.3.1908). — Les *dérivés dihalogénés* $(\text{C}^3\text{H}^3)^3[\text{As.Sb.P.}]\text{Br}^2$ sont fortement dissociés en sol. aq. en fournissant 2HBr + les oxydes corr. L'étude des conductibilités à des dilutions croissantes a montré que l'hydrolyse est du même ordre pour ces produits.

Disulfocyanate de triméthylstibine $(\text{CH}^3)^3\text{Sb.}(\text{CNS})^2$, obtenu en chauffant les sol. alcool. de CNSK et $(\text{CH}^3)^3\text{SbCl}^2$, se sépare de la sol. en beaux crist. blancs, peu sol. dans l'eau à froid. — *Triméthylstibine-iodure de cyanogène* $(\text{CH}^3)^3\text{Sb.ICN}$. Obtenu en sol. éthérée. Crist. blancs peu stables. — *Dibromure de sulfure de méthyle* $(\text{CH}^3)^2\text{SBr}^2$. Obtenu en sol. éthérée avec les composants. Crist. jaunes; sol. aq. incolore, dans laquelle 2HBr peuvent être titrés, ce qui indique que l'oxyde $(\text{CH}^3)^2\text{SO}$ formé par hydrolyse, est neutre aux réactifs colorés, et que la dissociation est totale. On a de même constaté par l'étude des conductibilités que l'oxyde d'éthylène est neutre en sol aq.

SULFURES DES BASES TRIALCOYLÉES. — *Sulfure de triméthylstibine*, $(\text{CH}^3)^3\text{Sb.S}$ obtenu en faisant passer H^2S dans la sol. alcool. de l'oxyde. Crist. f. à 168° . — *Iodométhylate du sulfure de triéthylphosphine* $(\text{C}^3\text{H}^3)^3\text{PS.CH}^3\text{I}$. Obtenu par union à froid des composants. Crist. f. à 123° , déc. par H^2O avec formation de CH^3SH . — *Iodométhylate du sulfure de triméthylarsine* $(\text{CH}^3)^3\text{As.CH}^3\text{I}$. Aig. blanches f. (déc.) à 180° , très facilement déc. par l'eau. — *Triéthylphosphine et carbone tétra-halogéné*. CCl^4 réagit, comme l'a montré A. W. Hofmann, sur la triéthylphosphine. Le produit obtenu est un *chlorométhine-tris-chlorure de triéthylphosphonium*, $\text{Cl.C}[\text{P}(\text{C}^3\text{H}^3)\text{Cl}]^3$, car mis en sol. aq., il laisse précipiter seulement 3Cl avec un excès de AgNO^3 . Avec CBr^4 on obtient de même le produit bromé corresp. — *Triéthylphosphine-sulfure de carbone, ou anhydride triéthylphosphonium-thiocar-*

bonique $(C^2H^5)_3P \begin{smallmatrix} S \\ \diagdown \\ | \\ C=S \end{smallmatrix}$. Ce produit est déjà connu; on l'a cryoscopé dans $C^2H^5NO^2$; il a le P.M. simple. HCl gazeux le transf. en *chlorure* incolore $(C^2H^5)_3P \begin{smallmatrix} Cl \\ \diagdown \\ | \\ CS^2H \end{smallmatrix}$, déliquescent. *Iodométhylate* $(C^2H^5)_3PCS^2.CH^3I$; sel rouge f. à 97° , obtenu par union des composants. Si l'on décompose $(C^2H^5)_3PCS^2$ par un acide gras, tel que l'acide propionique, on obtient, par un processus assez compliqué et non connu actuellement, du gaz COS pur, du sulfure de triéthylphosphine et des huiles sulfurées bouillant vers $120-180^\circ$.

V. AUGER.

Sur les sels et les éthers des benzène-sulfonitrilanilides; St. OPOLSKI (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3528-3536; 1.8.1907). — *Benzène-sulfo-o-nitrilanilide* (1) $C^6H^5SO^2.NH.C^6H^4NO^2$ (2). *Sels*: NH^4 , crist. jaunes dissociés à l'air; Na, crist. orangés f. à 230° existant en une mod. *jaune*, stable à froid; Tl; Li; K; Rb; Hg; Ag; *mixte Na-Ag. Dér. méthylé* $C^6H^5SO^2-N(CH^3)C^6H^4-NO^2$ obtenu avec le sel d'Ag et ICH^3 , crist. incol. f. à 117° . — *Benzène-sulfo-m-nitrilanilide*, f. à 136° . *Sels*: NH^4 ; Na; K; Ag. *Dérivé méthylé* f. à 82° . — *Benzène-sulfo-p-nitrilanilide*. *Sels*: K; Na; NH^4 ; Ag. *Dérivé méthylé* f. à 120° . — *Benzène-sulfo-trinitranilide*, $C^6H^5SO^2.NH.C^6H^2(NO^2)_3$, obtenue par nitration des benzène-sulfonitrilanilides *o* et *p*. Aig. presque incolores f. à 211° . Sa sol. acétonique est jaune. Ses sels sont jaunes.

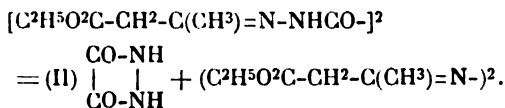
V. AUGER.

Remarque sur la note de Willstaetter « sur le noir d'aniline »; W. NOVER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3389; 6.7.1907). — L'auteur réclame la priorité de la découverte que l'éminéraldine peut être obtenue pure par oxydation de la *p*-amino-diphénylamine, et qu'elle doit être considérée comme un produit de polymérisation de la phényl-quinone diimide.

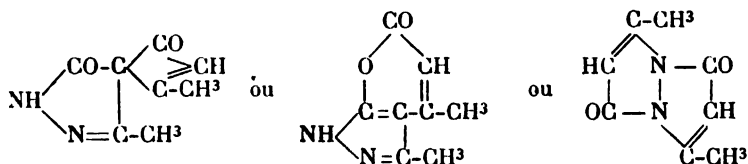
V. AUGER.

Sur le mécanisme des synthèses d'indamines et d'azines. Remarques sur le travail de R. Willstaetter sur le noir d'aniline; H. Th. BUCHERER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3412-3419; 29.6.1907). — L'auteur donne ici de nombreux schémas de formation d'azines en partant des *o*- ou des *p*-diamines, condensées avec des radicaux contenant N. O. ou S en présence d'oxydants. Il admet la formation de *p*- ou d'*o*-diimides, qui se condensent sur les radicaux considérés en donnant des diamines; puis celles-ci,

Rosengarter a obtenu en condensant l'hydrazine avec l'acétylacétate d'éthyle. La substance infusible (II) $C^2H^3O^2N^2$ est l'*hydrazide oxalique*. La soude bouillante la transforme en hydrazine et oxalate ; SO^4H^2 la scinde en CO , CO^2 et sulfate d'hydrazine, etc. La réaction de formation de ces composés doit être :



et le dernier comp. perdant $2C^2H^3OH$ fournit le composé (I) dont la formule peut être exprimée par un des trois schémas :



Scissions du bis-acétylacétate d'éthyle-(dihydrazone oxalique) :

1° *Par ébullition avec l'eau*, on obtient de l'acétylacétate d'éthyle et la dihydrazide oxalique $C^2H^3O^2N^4$ f. à 240° . — 2° *Par ébullition avec l'acétate de sodium à 60/0*, il se forme de la méthylpyrazolone, de l'acétylacétate d'éthyle, de l'acide oxalique et de l'hydrazine. — 3° *Par chauffage avec la phénylhydrazine*, on obtient de la phénylméthylpyrazolone et de la dihydrazide oxalique. — 4° *Par ébullition avec la potasse*, on obtient de la méthylpyrazolone. — 5° *Par ébullition avec l'anh. acétique*, on retire du produit de réaction la dihydrazide oxalique diacétylée f. à 273° et crist. de l'eau glacée avec 2 mol. H^2O . — 6° *Par ébullition avec H^2SO^4 dilué*, on obtient du sulfate d'hydrazine. — 7° *Par ébullition avec la benzaldéhyde*, il y a scission simple comme en 1°. — 8° *Par H^2SO^4 conc. en présence de résorcine*, en même temps que la dihydrazide oxalique, il se produit de la β -méthylombelliférone. — On notera que la réaction 2, a donné naissance à une pyrazolone contrairement à l'opinion de Curtius. Ce chimiste a affirmé que les (acidylhydrazones)-acétyl-acétate d'éthyle ne pouvaient en aucun cas être transformées en dérivés pyrazoloniques. V. AUGER.

Sur une nouvelle méthode de formation de l'acide azothydrique et de la diazobenzène-imide ; A. DARAPSKY (D. ch. G., t. 40, p. 3033-3039 ; 22.6.1907). — L'auteur fait une revue des essais tentés en vue de l'obtention de chaînes azotées complexes, et

pense qu'on peut dès maintenant énoncer la règle suivante: On ne pourra transformer en ac. azothydrique ou en ses dérivés, au moyen de NaOCl alcalin, que les dérivés de la semicarbazide, (hydrazodicarbonamide) qui peuvent être oxydés en azocarbonamides.

Acide azothydrique à part. de l'hydrazo-dicarbonamide. On mélange à froid 1 mol. de l'amide avec 4 mol. NaOH en solution à 30 0/0 et 3 mol. NaOCl, (préparé par la méthode de Graebe). La sol. jaunit, laisse dégager de l'azote; après 12 h. de repos, on acidule par H^2SO^4 dilué et on distille. Rendement en N^3H : 8,9 0/0. — **Diazo-benzène-imide à part. de la phénylsemicarbazide.** On opère avec 1 mol. de carbazide, 2 mol. NaOH et 3 mol. NaOCl. La sol. devient jaune-rouge; on y fait passer un courant de vap. d'eau qui entraîne l'imide. Par distillation sous 14 mm. elle passe pure à 59° ; il reste dans le ballon un produit bouillant vers 120° ; c'est de l'azobenzène. Le rendement en imide est de 53 0/0. En opérant avec la benzène-azo-carbonamide, les rendements sont encore meilleurs et atteignent facilement 64 0/0.

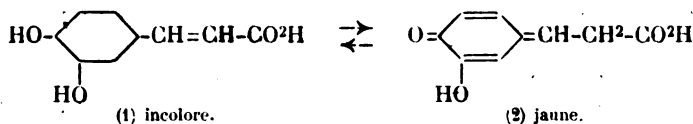
V. AUGER.

Sur la diphényl-1.1-glycérine; C. PAAL et K. ZAHN (D. ch. G., t. 40, p. 1819-1821; 9.4.1907). — **Diphényl-1.1-propane-triol-1.2.3** $(C^6H^5)_2C(OH)-CH(OH)-CH^2(OH)$. On l'a préparé en traitant par le bromure de phénylmagnésium, le glycérate de méthyle. Crist. tab. f. à 158° , très peu sol. en aq., t. sol. dans l'alcool.

V. AUGER.

Sur l'éther carbonique cyclique de la vinylpyrocatechine; H. PAULY et K. NEUKAM (D. ch. G., t. 40, p. 3489-3498; 30.7.1907). — **Carbonate de l'acide dioxy-3.4-benzylidène-malonique** $OC<\overset{O}{\underset{O}{\text{O}}}>C^6H^3.CH=C<\overset{CO^2H}{\underset{CO^2H}{\text{O}}}>$. On chauffe pendant 6 h. environ, à 65° un mél. d'ac. malonique, de carbonate d'ald. protocatéchique et d'ac. formique. Aig incol., f. à 195° (déc.), peu sol. dans H^2O avec fluorescence violette. Par éb. avec l'anhyd. acétique, il y a départ de CO^2 et formation d'un composé f. à 245° (anhydride du carbonate de l'acide caféique?). La pyridine aqueuse scinde ce produit en acide caféique. — **Carbonate de vinyl-pyrocatechine** $OC<\overset{O}{\underset{O}{\text{O}}}>C^6H^3.CH=CH^2$. Produit de la distillation sèche du dérivé malonique précédent, en présence d'une petite quantité de $CaCO^2$ et vers $180^\circ-230^\circ$ (voir au mém. orig. la description et le dessin de la cornue métall. employée). On opère au B. d'huile et dans le

vide. Prismes f. 66°, insol. en Aq, volatils avec la vap. d'eau. Odeur rappelant à la fois celle du gaïacol, du styrolène et de la vanilline. — *Constitution de l'acide caféique et de la vinylpyrocatechine.* On sait que l'ac. caféique et ses sol. sont jaunes. On peut le formuler comme un pseudo-phénol partiel, ou une comb. *méro-chromique* (Hantzsch) produite par quinoïdisation sous l'influence de l'hydroxyle en méta. On aurait aussi les formes :



De même pour la vinylpyrocatechine (H remplace CO^2H). On remarque, pour cette dernière que, lorsqu'on saponifie son carbonate (v. plus haut) par la pyridine aqueuse, on obtient une huile *incolore*, forme (1) qui jaunit lentement (2). Le produit jaune, additionné d'un excès de pyridine aqueuse se décolore de nouveau. Il faut noter que la forme jaune, quinométhanique, est stable dans la pyridine sèche, et ne passe au type (1) que par addition d'eau. Ces mêmes phénomènes ont lieu avec l'acide caféique.

Y. AUGER.

Essais de préparation de combinaisons sulfurées quinoïdiques ; Th. ZINCKE et W. GLAHN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3039-3049; 27.6.1907). — Le but poursuivi était de préparer des dérivés quinoïdiques du type $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_3=\text{S}$. Il n'a pas été atteint en ce qui concerne cette thioquinone, mais les auteurs ont préparé quelques substances dans lesquelles le soufre est tétravalent, et qu'on peut, à la rigueur, formuler avec un schéma quinoïdique I, bien que la forme II anhydride soit aussi probable. Les auteurs tiennent naturellement le schéma I pour plus vraisemblable.



Sulfochlorure-4 de dibromo-2.6-phénol $\text{OH}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})_2.\text{SO}^2\text{Cl}$. Obtenu par l'action de PCl^5 sur le sel de Na du dérivé sulfoné. Aig. f. à 128°. La solution acétonique, additionnée de NaOH ou de NH^3 , se colore en jaune intense. On peut supposer ici qu'il y a

formation d'un produit quinoïdique $\text{O}(\text{Br})_2:\text{C}_6\text{H}_3=\text{S}\equiv\text{O}^2$. — *Dibro*

mo-2.6-thiohydroquinone $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br}^2)\cdot\text{SH}$. On réduit le sulfochlorure en sol. alcool. par Zn et HCl à l'ascendant, puis on entraîne le mercaptan formé à la vapeur d'eau. Aig. incol. f. à 82° , sol. dans les solvants neutres et dans les alcalis. *Dérivé diacétylé*, aig. f. à 137° . Si on l'oxyde par FeCl_3 , ou par NO^2Na , en sol. acétique, on obtient le *disulfure*. En faisant agir NO^3H , on obtient de l'acide picrique. En aucun cas on n'a pu obtenir de dérivé quinonique. — *Disulfure de tétrabromo-dioxy-4.4'-phényle* $[\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br}^2)\cdot\text{S}]_2$; ce corps est obtenu comme on l'a vu plus haut. Aig. jaunâtres f. à 152° , insol. dans les alcalis. — *Dibromo-2.6-méthylthio-4-hydroquinone* $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br}^2)\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$. Obtenue avec CH_3ONa , ICH_3 et la thiohydroquinone. Aig. incol. f. à 47° . *Dérivé acétylé*, lamelles f. à 99° . — *Nitrobromo-2.6-méthylthio-4-hydroquinone*, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{NO}^2)\cdot\text{SCH}_3$. Obtenue par l'action de NaNO^2 sur la sol. acétique du sulfure précéd. Aig. rouges, f. à 108° . *Dérivé acétylé*, aig. jaunes, f. à 110° . Les alcalis dissolvent cette thiohydroquinone avec une belle couleur rouge. NO^3H oxyde sa sol. acétique en *méthylsulfoxyde de nitrobromo-2.6-oxy-1-phényle* $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{NO}^2)\text{—S}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix} \text{CH}_3$. Aig. jaunes, f. à 148° . Les sol. de IH , à l'éh. le réduisent en sulfure prim. Son *dérivé acétylé* est en aig. jaunes, f. à 107° . — *Iodure de dibromo-2.6-oxy-1-phényl-diméthylsulfonium-4*, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br}^2)\cdot\text{S}\equiv(\text{CH}_3)_2\text{I}$. On l'obtient en traitant la thiohydroquinone par un excès de ICH_3 et d'alcali en sol. méthylque. Après purification dans l'eau bouillante, il forme des aig. soyeuses, blanches, déc. vers 100° en perdant ICH_3 . Les alcalis, en sol. méthylque, le transforment en anhydride (voir plus bas); Ag^2O humide agit de même. NO^3H conc. le transforme en dérivé quinoïdique (v. plus bas). AgCl agit sur la sol. aq. et donne AgI et le *chlorure* en aig. soyeuses déc. vers 160° . — *Hydrate d'anhydro-dibromo-2.6-oxy-1-phényl-diméthylsulfonium-4* ou : *dibromo-2.6-diméthyl-1.4-thioniumquinone*

$$\begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br}^2)\text{—S}:(\text{CH}_3)_2 \text{ ou } \text{O} \begin{array}{c} \text{Br} \\ | \end{array} = \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{S}:(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$

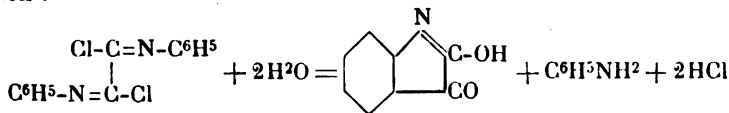
se forme comme on l'a vu plus haut, ou directement, en traitant la thiohydroquinone par 2 mol. NaOH et un excès de ICH_3 en sol. méthylalcoolique, à froid. Tablettes onctueuses, incol., f. à 252° (déc.), sol. en aq. à chaud. Une longue ébullition avec l'eau lui fait perdre CH_3OH avec format. de la méthylthiohydroquinone corresp. — *Hydrate d'anhydro-dinitro-2.6-oxy-1-phényl-diméthylsulfonium-4* ou *dinitro-1.6-diméthyl-1.4-thioniumquinone* (2NO^2 remplaçant Br^2).

NO^3H de D. 1.4, chauffé avec le prod. précéd., se substitue aux 2 Br. Le dérivé dinitré obtenu crist. en belles lamelles jaunes, f. à 264° (déc.). Soumis à une longue ébull. avec l'eau ou les acides dilués, il perd CH^3OH en formant la *dinitro-méthylthiohydroquinone* corr. On a préparé aussi à froid les *sels de sultonium* avec HCl , HBr , HI , H^3PtCl_6 , H^2SO_4 . — *Hydrate d'anhydro-bromonitro-2.6-oxy-1-phényl-diméthylsulfonium-4* ou *bromonitro-2.6-diméthylthioniumquinone-1.4* (1NO^2 remplace Br dans les formules précéd.). Le sulfonium dibromé étant soumis, en sol. acétique à l'action de NO^3H en quantité calculée, il y a substitution d'un NO^2 à 1Br. Aig. jaunes, f. à 271° (déc.). Soumis à l'éb. avec IH en sol. aq., il perd ICH^3 et donne la méthylthiohydroquinone corr. — *Dinitro-2.6-méthylthiohydroquinone* $\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}^3$. On a vu plus haut sa préparation. Aig. rouge foncé, f. à 105° , sol. dans les alcalis en rouge; *dérivé acétylé*, aig. jaunes, f. à 130° . Oxydée par NO^3H , en sol. acétique, elle donne le *dinitro-2.6-oxy-1-phényl-méthylsulfoxyde-4* $\text{HO}\cdot\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^2\cdot\text{S}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, lamelles f. à 150° . *Dérivé acétylé* en aig. jaunes déc. à 137° . V. AUGER.

Sur les diphenylhydrazones des aldéhydes toluïques;
F. RORIVE et B. TOLLENS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3107; 4.6.1907).

V. AUGER.

Sur les iminochlorures de l'acide oxalique; R. BAUER
(*D. ch. G.*, t. 40, p. 2650-2662; 21.5.1907). — L'auteur a étudié les dérivés du type $\text{RN}=\text{CCl}\cdot\text{CCl}=\text{NR}$ obtenus par l'action de PCl^5 sur les amides $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{OC}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{R}$, et dans lesquels R représente le reste C^6H^5 ou $\text{CH}^3\cdot\text{C}^6\text{H}^4$ (o. m. ou p.). On effectue cette réaction de préférence en sol. benzénique. Ces iminochlorures, traités au B. M. par H^2SO_4 , se transforment en isatine ou en méthyl-isatines, avec d'excellents rendements, d'après l'équation :



La base mise en liberté est en même temps sulfonée. Si l'on opère à froid, la sol. sulfurique versée dans l'eau donne simplement l'amide prim.

Chlorure de diphenyl-oxalimide. $\text{C}^6\text{H}^5\text{N}=\text{CCl}\cdot\text{CCl}=\text{NC}^6\text{H}^5$. Les rendements atteignent 70 0/0 en opérant en sol. toluénique à l'éb.

La transformation en *isatine* ne donne que 15 0/0 de rendement. On l'effectue avec 50% H^2SO^4 pour 10 gr. de chlorure. — *Bis-*

cyan-anilide $\text{C}^6\text{H}^5-\text{N}=\text{C}.\text{NH}^2$
 $\text{C}^6\text{H}^5-\text{N}=\text{C}.\text{NH}^2$, obtenue en traitant le chlorure par l'alcool. — *Tétraphényl-oxalamidine* $(\text{C}^6\text{H}^5-\text{N}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}^6\text{H}^5)^2$,

obtenue comme le précédent, avec l'aniline, en sol. benzénique. Prismes jaune-clair f. à 153°. *Picrate* f. à 182°. *Oxalate*, aig. — *Tétraphényl-oxalhydrazidine* $(\text{C}^6\text{H}^5\text{N}=\text{C}-\text{NH}.\text{NHC}^6\text{H}^5)^2$; obtenue

comme les précéd. avec la phénylhydrazine, en sol. alcool. Aig. jaunes f. à 200°. Sa sol. alcool. se colore en rouge par FeCl^3 avec formation d'une osotétrazone. — *Chlorure de di-o-tolyl-oxalimide* $\text{C}^7\text{H}^7\text{N}=\text{CCl}.\text{CCl}=\text{N}.\text{C}^7\text{H}^7$; obtenu comme le chlorure diphenylique. Il donne, avec H^2SO^4 , l' α -méthyl-*isatine* avec 49 0/0 de rendement. Celle-ci est très peu sol. en H^2O et en alcool, très sol. dans la pyridine. Elle f. à 286° et sublime en aig. rouges donnant

la réact. d'indophénine. Son *hydrazone* $\text{CH}^3-\text{C}^6\text{H}^3 \begin{matrix} \text{NH} \\ > \text{CS} \\ \text{C}=\text{NNHC}^6\text{H}^5 \end{matrix}$
 crist. en aig. jaunes f. à 242°. Son *oxime* crist. en aig. jaunes. f. à 235°. — *Di-o-tolyl-imino-oxalate d'éthyle* $(\text{C}^7\text{H}^7\text{N}=\text{C}-\text{OC}^2\text{H}^5)^2$,

obtenu par l'action de l'iminochlorure sur la soude alcoolique. Gros crist. tab., très sol. dans l'alc. et C^6H^6 , f. à 92°. En même temps il se forme un autre produit moins sol. dans l'alcool. C'est

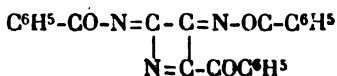
l'*o-tolylimino-o-tolyl-oxalate d'éthyle* $\text{C}^7\text{H}^7\text{NH}-\text{CO}-\text{C} \begin{matrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \leq \text{N}.\text{C}^7\text{H}^7 \end{matrix}$; aig. ou prismes f. à 91°. — *Bis-cyano-o-toluidine* $(\text{C}^7\text{H}^7\text{N}=\text{C}-\text{NH}^2)^2$,

obtenue par action de NH^3 sur la sol. alcool. de l'iminochlorure. F. à 116°. — *Tétra-o-tolyl-oxalamidine* $(\text{C}^7\text{H}^7\text{N}=\text{C}-\text{NHC}^7\text{H}^7)^2$

obtenue avec l'*o*-toluidine et l'iminochlorure. Tablettes jaune-pâle f. à 169°. — *Chlorure de di-p-tolyl-oxalimide*; obtenu comme l'isomère ortho. Lamelles jaunes f. à 107°. H^2SO^4 le transforme en *p*-méthyl-*isatine* avec 19 0/0 de rendement. — *Chlorure de di-m-tolyl-oxalimide*. Prismes jaunes f. à 72°. Il donne la méthyl-6-*isatine* corr. avec de très faibles rendements. V. AUGER.

Sur le tris-cyanure de benzoyle; O. DIELS et H. STEIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1655-1667; 5.4.1907). Nef, qui a découvert cette combinaison, a cru pouvoir admettre qu'elle appartenait au type isocyanurique. L'étude actuelle montrera qu'il n'en est rien et que

les 3 groupes benzoyle de ce comp. se comportent différemment et sont, dans la molécule, liés de façon différente. Deux sont liés chacun à un atome d'azote, et les deux N sont unis par une chaîne en C³; le troisième groupe benzoylé est cétonique et relié à un carbone. On pourra voir que toutes les réactions étudiées s'expliquent en admettant la formule de constitution :



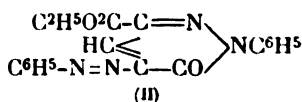
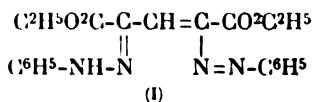
Tris-cyanure de benzoyle. On l'obtient en traitant par AgCN le bromure de benzoyle en sol. étherée. On enlève l'excès de AgCN par CNK qui le dissout, et le tricyanure mis en sol. chlorof., est recristallisé dans la méthyléthylcétone bouil.; aig. jaunes f. à 194° (déc.). La *phénylhydrazone* crist. en aig. incol. f. à 226°. — *Départ d'un groupe benzoylé; formation du composé* (C⁶H⁵COCN)²HCN. Le tricyanure, traité au B.-M. par une sol. méthylalcool. de CH³ONa, fournit un mélange de benzoate de méthyle et du nouveau composé. Ce dernier est à l'état de *sel de Na*, très peu sol. en Aq à froid, assez sol. à chaud. On le décompose par l'acide acétique bouillant dans lequel crist. l'*acide libre*, f. à 365° (déc.). Ce composé ne se laisse ni métyler, ni aciduler; il ne semble pas contenir de groupement OH. NO²H est sans action. Les oxydants le détruisent totalement. — *Transformation de* (C⁶H⁵COCN)²HCN *en base* C⁶H⁵COCN, (HCN)², H²O. L'acide précédent, chauffé vers 180° avec PO⁴H³, fournit une masse sol. en Aq. La sol. rendue alcaline par KOH, laisse précipiter la base à l'état cristallin, rouge. Elle est un peu sol. en Aq à l'éb. et f. à 220°-265° (déc.). On peut préparer ses sels avec SO⁴H² et HCl. — *Hydrate incolore de tris-*
cyanure de benzoyle $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO-N=C-C=N-COC}^6\text{H}^5$
 $\quad \quad \quad \text{NH}-\text{C}(\text{OH})\text{COC}^6\text{H}^5$; masse crist.

f. à 186°, obtenue par refroidissement de la sol. du tricyanure dans l'ac. acétique. De même, une sol. de tricyanure dans la méthyléthylcétone, additionnée d'eau et de quelques gouttes de HCl, fournit cet hydrate avec un rendement quantitatif. Sa sol. dans la méthyléthylcétone, fournit avec NH³ le *sel d'ammonium* C²⁴H³⁰O⁴N⁴, en crist. jaunes, insol. en Aq., perdant NH³ à 100° avec retour au corps prim. — *Composé* (C⁶H⁵COCN)(HCN)²(CH³CO²H). Aig. incol. f. vers 226° obtenues par chauffage du tricyanure avec l'anhyd. acétique et ZnCl². Il y a départ de 2C⁶H⁵CO²H. — *Dérivé triacétylé* C⁶H⁵COCN.CH³CO²H.(CH³COCN)². Obtenu comme le précéd. Crist. f. vers 153° (déc.). — *Composé* C¹⁷H¹³O³N³. *Hydrate*

de dibenzoyle. L'hydrate incolore cité plus haut, traité par CH_3ONa perd un groupe benzoyle et donne ce composé f. à 209° , crist. en aig. incol. Traité par NaOH diluée à l'éb. il laisse précipiter par refroidissement de fines aig. du sel de Na du composé $(\text{C}^6\text{H}_5\text{COCN})_2\text{HCN}$ cité plus haut. NO^3H dirigé dans la sol. acétique de l'hydrate de dibenzoyle, le transforme en *dibenzoyloxamide* $\text{C}^6\text{H}_5\text{CO-NHOC-CONH-COC}^6\text{H}_5$. On a vérifié ce fait en comparant le prod. obtenu avec celui qui provient de l'action de la benzamide sodée sur l'oxalate d'éthyle, et qui crist. en prismes f. à 215° (déc.).

V. AUGER.

Action du diazobenzène sur l'acide glutaconique et sur le glutaconate d'éthyle; F. HENRICH et W. THOMAS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4924-4930; 3.12.1907). — *Action de 2 mol. de chlorure de diazobenzène sur 1 mol. d'ac. glutaconique. Acide formazylacrylique* $\text{C}^6\text{H}_5\text{-N=N} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_5\text{-N=N} \\ \text{C}^6\text{H}_5\text{-NH-N} \end{smallmatrix} \geq \text{C-CH=CH-CO}^3\text{H}$. Obtenu en opérant en sol. acétique, à 0° . Aig. rouge-brun, insol. en Aq., sol. dans l'alcool, surtout à chaud, f. vers 199° (déc.). Les sels de K et de Na sont à peine sol. dans l'eau froide. Lamelles jaunes, sol. dans l'alcool. Chauffés avec IC^3H_5 , en sol. alcoolique, ces sels donnent le *formazylacrylate d'éthyle* en aig. rouge-foncé, f. à 123° . — *Action de 2 mol. de chlorure de diazobenzène sur 1 mol. de glutaconate d'éthyle. Phénylhydrazone du benzène-azo-3-glutaconate d'éthyle* (I)



Obtenue en sol. alcool-acétique. Crist. rouge-vif à éclat adamantin, f. à 117° (déc.). Soumise à l'éb. en sol alcool., elle se transforme en *phényl-1-benzène-azo-5-pyridazone-5-carbonate-3 d'éthyle* (II). Crist. brun-jaune f. à 164° . Ce produit est, on le voit, formé par élimination de $\text{C}^2\text{H}_5\text{OH}$ et condensation. V. AUGER.

Sur quelques dérivés du glycolle et de ses homologues, utilisables en synthèse; S. GABRIEL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2647-2650; 30.5.1907). — Les dérivés phthaliminés des acides gras se laissent bromurer avec la plus grande facilité par la méthode de Hell-Volhardt, au moyen du phosphore rouge et du brome. En voici quelques exemples : *Acide β -phthalimino- α -bromopropionique* (β -phtalyl- α -bromalanine) $\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^2=\text{N-CH}^2\text{.CHBrCO}^2\text{H}$. La β -phtha-

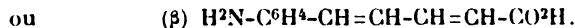
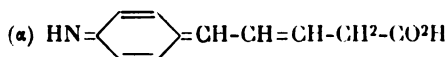
lylalanine est chauffée au B.M avec les 2 réactifs, jusqu'à cessation de dégagement de HBr . Le prod. formé crist. dans l'eau bouillante en tablettes quadratiques f. à 170° . Par hydrolyse avec HBr , il fournit l'acide β -amino- α -bromopropionique. — Chlorure de *phtalylglycocolle* ($\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^2\text{:N-CH}^2\text{COCl}$). Obtenu par l'action de PCl^5 sur le *phtalylglycocolle*. Aig. f. à 85° . L'alcool le transforme en *éther éthylique*. Le benzène, en présence de AlCl^3 donne la *phénacyl-phthalimide* $\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^2\text{:N-GH}^2\text{COC}^6\text{H}^5$, à part. de laquelle on peut, par hydrolyse, obtenir l'aminocétone corr. D'autres réactions analogues sont à l'étude.

V. AUGER.

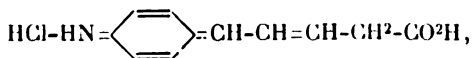
Sur l'acide *p*-amino-cinnamylidène-acétique; H. FECHT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3891-3893; 31.7.1907). — On l'a préparé en réduisant l'acide *p*-nitré par FeSO^4 et NH^3 . Cette note faisant double emploi avec la suivante, voyez ci-dessous. V. AUGER.

Sur la formation de quinones. Contribution à l'étude de la constitution des couleurs du triphénylméthane; H. FECHT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3893-3903; 31.7.1907). Cette note débute par quelques considérations sur la théorie quinonique des couleurs du triphénylméthane, qui ne peuvent être résumées ici, et ne nous apprennent d'ailleurs rien de nouveau.

Acide *p*-amino-cinnamylidène-acétique



La réduction de l'acide *p*-nitré se fait avec la quantité théorique de FeSO^4 et un excès de NH^3 . L'ac. précipite de la sol. par addition d'ac. acétique. Aig. brun jaune, f. vers 200° (déc.), (*forme* α). Si l'on soumet cet acide, en suspension dans l'eau, à l'éb. avec $\text{NH}^4\text{OH.HCl}$, il devient jaune clair (*forme* β). L'acide α se dissout dans l'ac. acétique ou HCl alcool. en rouge sang; le sel formé doit avoir la formule quinonique



l'acide β est jaune pâle. Les *éthers méthyliques* obtenus par l'action du diazométhane sur ces acides, cristallisent du benzène avec la

couleur des acides dont ils proviennent; ils fondent tous deux vers 146°. L'éther méthylique α , traité par ICH^3 et Na^3CO^3 fournit, par fixation de 2CH^3 , la *base tertiaire* $\text{C}^{14}\text{H}^{17}\text{O}^2\text{N}$, f. à 142°. — Les *acides o- et p-aminocinnamylidène-maloniques* sont obtenus comme l'acide *p*-aminé précédent, par réduction des dérivés nitrés corr. *Acide ortho*. Aig. orangées, f. à 175°; les sol. acides sont incolores; son *sel acide d'ammonium* crist. en aig. orangées déc. à 90°. *Acide para*. Aig. brunes f. à 190°; sa sol. acétique est orangée, son *sel acide d'ammonium* est en crist. brun rouge, peu sol.; il affecte probablement en sol. acide colorée, la forme quinonique analogue à celle de l'ac. *p*-aminé précédent. — *Diméthylamino-diphényléthylène* dissym. $(\text{CH}^3)^2 : \text{NC}^6\text{H}^4 : \text{C}(=\text{CH}^3) - \text{C}^6\text{H}^5$, obtenu en traitant la *p*-diméthylaminobenzophénone par CH^3Mgl . Le *carbinol* d'abord formé est une huile (éb. 102° sous 14 mm.); il perd son eau à 130° en formant le carbure non saturé. La *base libre*, incolore, f. à 56°. Les sol. acétiques de ces deux substances deviennent bleu intense par add. d'une goutte de H^2SO^4 ; il y a donc formation d'un groupe quinonique. — *p-Tétraméthylidiaminodiphényléthylène* dissym. $(\text{CH}^3)^2 : \text{N} : \text{C}^6\text{H}^4 : \text{C}(=\text{CH}^3) : \text{C}^6\text{H}^4\text{N}(\text{CH}^3)^2$. Obtenu comme le précéd. au moyen de la cétone de Michler et CH^3Mgl . Le *carbinol* intermédiaire crist. en aig. f. à 152°. Chauffé, il perd H^2O et donne la *base libre* en aig. incol., f. à 124°. Eb. 250° sous 12 mm. Les sol. acétiques de ces deux composés deviennent bleu intense par add. d'une goutte de H^2SO^4 en prenant la forme quinonique. — *Benzylidène-p-diméthylamino-acétophénone* $(\text{CH}^3)^2 : \text{N} : \text{C}^6\text{H}^4\text{COCH} : \text{CH} : \text{C}^6\text{H}^5$. Produit de cond. de l'anilide cinnamique avec la diméthylaniline en présence de POCl^3 . Aig. jaunes, f. à 165°. Sa sol. acétique + 1 goutte H^2SO^4 est jaune; en présence d'alcool et HCl , la cétone se dissout en rouge, en prenant la forme quinonique.

V. AUGER.

Contribution à l'étude des réactions du benzile; A. HANTZSCH et W. H. GLOWER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1519-1523; 25.3.1907). — On a beaucoup discuté sur la cause de la coloration violette qui se forme lorsqu'on traite le benzile par la potasse alcoolique. Scholl a cru que cette coloration provenait de la présence de la benzoïne, soit qu'on l'introduise exprès, soit qu'elle se forme pendant la réaction; mais cela ne peut être exact, car les auteurs montrent qu'en opérant avec le dichlorobenzile seul, la potasse alcoolique ne provoque aucune coloration à froid et une coloration pourpre à chaud, tandis qu'avec un mélange de dichlorobenzile + dichlorobenzoïne, ce même réactif donne déjà à froid une intense colo-

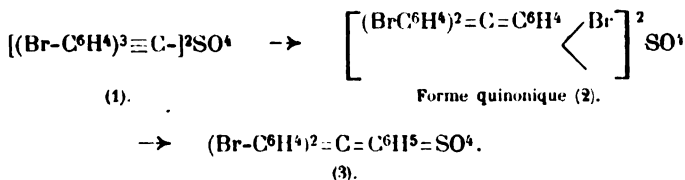
ration bleue. Ce sont donc deux réactions totalement différentes. Les auteurs ont pu isoler à l'état presque pur la substance qui donne la coloration violette du benzile traité par KOH alcool. Pour cela, ils traitent le benzile par une sol. de K dans l'alcool absolu, à froid, en présence du benzène. Le benzilate de K formé se précipite et la solution violette, diluée de beaucoup d'eau, donne une sol. aq. rouge-foncé qu'on décompose par CO_2 . Le produit qui se précipite alors est cristallisé dans un mélange de benzène et ligroïne. Poudre jaune f. à $65^\circ\text{--}67^\circ$, de formule $\text{C}^{28}\text{H}^{20}\text{O}^4$. Le P-M. a été déterminé par cryoscopie benzénique. Ce

serait un *aldol benzilique* $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5.\text{C}(\text{OH})\text{COC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$. Il est difficile d'expliquer sa formation, car on voit qu'il faut admettre pour cela la migration d'un H du noyau benzénique. Cette étude sera continuée.

V. AUGER.

Sur le triphénylméthyle; M. GOMBERG (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1847-1888; 20.3.1907). — Cette note, la 16^e de l'auteur sur ce sujet, a pour but d'examiner jusqu'à quel point on peut admettre la théorie quinoïdique pour expliquer la structure des dérivés colorés du groupe du triphénylméthane. Nous résumons ici de notre mieux ces 41 pages de texte original.

1. *Tautomérie des sulfates de carbinols.* — a) *Remplacement quantitatif du chlore des chlorures de carbinols.* Les essais, exécutés sur quatre de ces chlorures, ont été effectués en agitant leur sol. benzénique, en tube scellé, avec Ag^2SO^4 sec. On a constaté que tout le chlore était passé à l'état de AgCl , avec formation du sulfate corr. — b) *Départ de l'halogène du noyau.* Dans l'hypothèse d'une formule quinonique, un sulfate, tel que celui du tribromotriphénylcarbinol, devra posséder un at. de Br très mobile, susceptible d'être enlevé par le sulfate d'argent.



Il doit donc y avoir 1 at. d'halogène enlevé sur 3. Or, en agitant le chlorure de tribromotriphénylcarbinol avec Ag^2SO^4 et du ben-

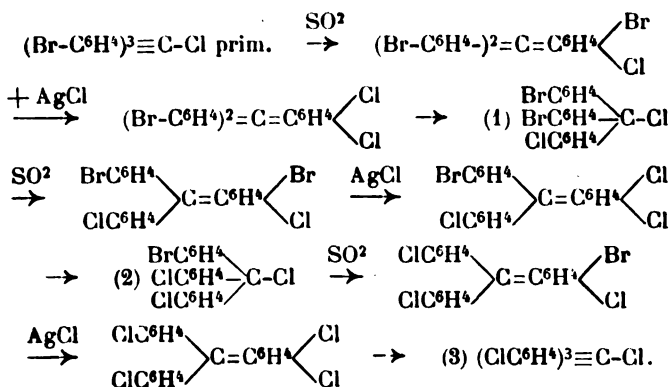
zène, à froid, il ne part que le Cl, mais en agitant à $+50^{\circ}$ pendant très longtemps, on observe bien le départ de 1 Br. La réaction se passe bien mieux en prenant comme solvant le sulfate de méthyle. On l'a exécutée avec six dérivés différents de chlorures de carbinols substitués. — Le produit provenant du chlorure de monobromotriphénylcarbinol, est très coloré en rouge et possède une odeur forte de quinone. Ce serait peut-être du diphénylquinométhane?

Polysulfates. Pourquoi Baeyer, traitant ses sulfates de carbinols substitués par de l'acétate d'Ag. n'a-t-il pas obtenu le départ d'un halogène du noyau? Parce que H^2SO^4 agit pour empêcher cette réaction, comme *catalyseur négatif*. En effet, les sulfates de Baeyer ne sont pas les sulfates normaux $(\text{R}^3\equiv\text{C}-)^2:\text{SO}^4$, mais des sulfates très acides; l'analyse effectuée avec des sulfates préparés avec excès de carbinol a donné des chiffres compris entre $(\text{R}^3\equiv\text{C})\text{SO}^4\text{H} + 1,5\text{H}^2\text{SO}^4$ et $(\text{R}^3\equiv\text{C})\text{SO}^4\text{H} + 2\text{SO}^4\text{H}^2$. Or, en agitant les sulfates acides avec Ag^2SO^4 , en présence de C^6H^6 ou de sulfate de méthyle, il n'y a pas départ de l'halogène du noyau, pas plus qu'en agitant les chlorures de carbinols avec $\text{H}^2\text{SO}^4, \text{Ag}^2\text{SO}^4$, et du sulfate de méthyle.

Action empêchante de l'anhydride sulfureux. Les chlorures de carbinols substitués se dissolvent dans SO^2 liquide sous leur forme colorée et par conséquent quinoïdique; malgré cela, si on agite cette solution à froid avec Ag^2SO^4 , elle ne perd pas de l'halogène du noyau; à 50° , une très faible partie de cet halogène est attaquée, mais cette réaction est insignifiante; on doit donc considérer SO^2 comme un catalyseur négatif, comme H^2SO^4 .

II. *Tautomérisation des chlorures de carbinols.* Leurs sol. dans C^6H^6 , l'éther, etc. sont incolores; dans SO^2 , elles sont très colorées; les premières renfermeraient des corps de la forme R^3CCl et les secondes les corps du type $\text{R}^3:\text{C}:\text{C}^6\text{H}^4 < \overset{\text{X}}{\text{Cl}}$. Appliqué au bromotriphénylchlorométhane, ce schéma devient $(\text{C}^6\text{H}^5)^3=\text{C}=\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}.\text{Cl}$. Cet at. de Br mobile peut en effet être échangé contre un at. de Cl, si l'on agite la sol. sulfureuse avec AgCl. On obtient quantitativement le monochlorotriphénylchlorométhane. Mieux encore: en partant du tribromotriphénylchlorométhane, on obtient, après une agitation plus ou moins longue avec AgCl, et successivement, le dibromochlorotriphénylchlorométhane (1), le monobromodichlorotriphénylchlorométhane (2) et enfin le trichlorotriphénylchlorométhane (3). Tous ces produits ont été identifiés avec les compo-

sés obtenus de synthèse par la méthode de Grignard. Le mécanisme de ces réactions successives serait :



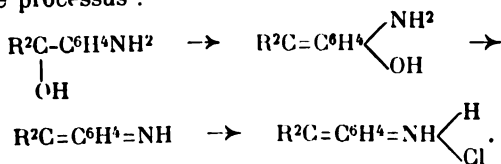
III. *Propriétés basiques du carbone, et constitution des couleurs du triphénylméthane.* Discussion des hypothèses de Kehrman et Wentzel et de Baeyer, sur la valence carbonium, et critique approfondie de cette nouvelle notion d'une valence particulière, à « tendance d'ionisation » que ce dernier savant cherche à introduire dans cette branche de la chimie. L'auteur admet, que dans leur modif. colorée, tous les sels de cette série dérivent d'une base

quinocarbonium $\text{R}^3 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \text{X} \\ \text{OH} \end{array}$, faisant par conséquent partie

de cette classe des quinols, si bien étudiée par Zincke, Auwers et Bamberger. — *Sels doubles avec les métaux halogénés.* Ces sels, très colorés, auraient la formule suivante : (Ex. : sel double

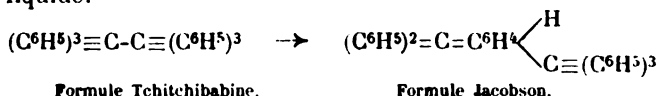
stannique) $\text{R}^3 : \text{C} : \text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{X} \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{l} \text{H. Cl. Br. I. CH}_3, \text{ etc.} \\ \text{SuCl}_3 \end{array}$. Les sels doubles

colorés de la série du diphenylméthane seraient constitués de même. — *Dérivés organométalliques.* Les deux modif. du chlorure de magnésium-triphenylméthane de Schmidlin (Voy. la note suivante) correspondent bien à la théorie de l'auteur. — *Composés colorés instables, et matières colorantes.* Discussion de la formule de constitution de la parafuchsine; l'auteur considère comme plus probable le processus :



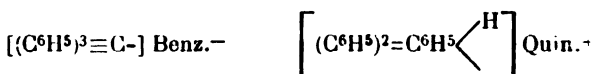
pour exprimer le passage du carbinol au chlorure coloré. Des formules analogues sont développées pour l'aurine et la phtaléine.

IV. *Constitution du triphénylméthyle*. Qu'on le considère comme de l'hexaphényléthane, sous sa forme incolore, il n'en est pas moins vrai que, sous sa forme colorée, en solution, on devra le considérer comme un quinol, lequel se trouvera en même temps ionisé, comme le prouve la conductibilité du triphénylméthyle dans SO_2 liquide.



Formule Tchitchibabine.

Formule Jacobson.

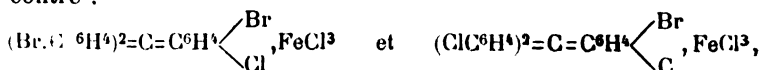


L'anion benzoïde pourra, par exemple, sous l'influence de O, donner le peroxyde, avec I, l'iodure, etc.... et au fur et à mesure de la disparition de l'anion, la cation quinoïde pourra régénérer de l'anion par tautomérisation, de sorte que la totalité du produit pourra réagir sous sa forme benzoïde.

Nous ne pouvons résumer ici la discussion de la formule du produit obtenu par l'action de Ag sur le bromotriphénylchlorométhane et sur le tribromotriphénylchlorométhane. Avec ce dernier, le produit final de réaction serait un complexe en $\text{C}^{304}\text{H}^{192}\text{Br}^{34}$.

V. AUGER.

Dibenzylidène-acétone et triphénylméthane; A. BAEYER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3083-3090; 27.6.1907). — Cette note est une réponse au travail de Gomberg, qui précède celui-ci, et dans lequel ce chimiste adopte la théorie quinonique pour expliquer les phénomènes de coloration dans les sels de triphénylcarbinols. Voici les conclusions qui ressortent des expériences exécutées par Aickelin, dans le but de vérifier ou de démentir la théorie quinonique appliquée aux cas étudiés par Gomberg. Prenons les combinaisons colorées obtenues en traitant par FeCl_3 le bromure ou le chlorure de tri-p.-bromotriphénylcarbinol. D'après la théorie de Baeyer (Halochromie) on a les formules $(\text{BrC}^6\text{H}_4)^3\text{C} \sim \text{Cl}, \text{FeCl}_3$ et $(\text{ClC}^6\text{H}_4)^3\text{C} \sim \text{Br}, \text{FeCl}_3$; leur déc. par l'eau doit donner, avec le premier *tout le Cl seul* à l'état de HCl , et dans le second, *tout le Br seul* à l'état de HBr . Avec la théorie quinonique, on aura par contre :



et par déc. par l'eau, on devra obtenir un détachement partiel des **deux halogènes** avec formation de HBr et HCl. Or, l'expérience prouve que la première hypothèse est la vraie. Il faudrait, pour expliquer les faits avec la théorie quinonique, admettre que FeCl_3 agit, dans l'une des formules, relié plus spécialement à l'atome de Cl et dans l'autre à l'atome de Br (formule de Gomberg), ce qui semble invraisemblable au plus haut point.

Voyons maintenant pourquoi Gomberg a observé que Ag^2SO^4 enlève une partie de l'halogène du noyau. Remarquons, avant tout, que cet enlèvement n'a pas lieu avec les sulfates acides, et que G. lui-même a observé que SO^4H^2 , mis en présence d'un excès des carbinols, donne toujours ces sulfates acides qui deviennent ainsi les sels normaux des carbinols. Il s'en suit qu'en opérant avec les chlorures de carbinols et Ag^2SO^4 , on n'a jamais pu obtenir de sulfates normaux, et que l'enlèvement de l'halogène a lieu par destruction des chlorures de carbinols sous l'influence de Ag^2SO^4 . G. en apporte lui-même la preuve en disant qu'il a observé la formation d'un prod. crist. jaune ayant une forte odeur de quinone. — Un point important du travail de Gomberg est relatif au remplacement de Br par Cl, en agitant pendant deux semaines un mélange de AgCl et $(\text{Br}.\text{C}^6\text{H}^4)^3 \equiv \text{C}.\text{Cl}$ dans SO^2 liquide, à 50° . Cette réaction semble absolument analogue à celles qui ont été observées par Baeyer, telles que : la formation d'aurine par l'action de l'ac. succinique sur $(\text{Cl}.\text{C}^6\text{H}^4)^3 \equiv \text{COH}$ et celle de la triphénylrosaniline par action de ce même carbinol sur l'aniline. Comme on sait que, dans ces conditions, l'aniline est sans action sur $\text{Cl}.\text{C}^6\text{H}^5$, on explique cette dernière réaction par une transposition quinonique répétée trois fois pour les 3 $\text{Cl}.\text{C}^6\text{H}^4$. La réaction observée par Gomberg a dû s'effectuer par le même processus.

Conclusion : 1° Les colorations des sels doubles des chlorures de carbinols-p-substitués, ou des sulfates de triphénylcarbinols, sont dues à l'halochromie (formation de sels de carbonium). — 2° Celles qui sont observées dans les groupes fuchsine et aurine sont dues à la formation des groupes quinoïdiques. 3° Dans le groupe phtaléine, la chaîne lactonique ne joue aucun rôle dans la production des colorations, et l'on doit rattacher simplement les phtaléines aux composés analogues du triphénylméthane.

Voici la description des comp. prép. dans le cours de ce travail : *Bromure de tri-p.chlorotriphénylcarbinol* $(\text{Cl}.\text{C}^6\text{H}^4)^3 \equiv \text{C}.\text{Br}$, Aig. f. à 148° ; son sel double avec FeCl_3 crist. en lamelles brunes à reflets bleu vert, f. à 217° . Le sel $(\text{Br}.\text{C}^6\text{H}^4)^3 \equiv \text{C}.\text{Cl}, \text{FeCl}_3$ est une poudre rouge-brique, crist., f. à 237° . Le sel double iodé

(C^6H^5) $_3\equiv\text{C}-\text{Cl}, \text{FeCl}_3$, est en crist. rouges à reflets vert olive et le sel double ($\text{Cl}-\text{C}^6\text{H}^5$) $_3\equiv\text{C}-\text{Br}, \text{FeBr}_3$ en prismes bruns à reflets verts, f. à 216° .

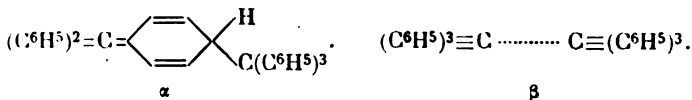
V. AUGER.

Sur la constitution du triphénylméthyle ; J. SCHMIDLIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2316-2329; 10.4.1907). — Dans une précédente note, l'auteur a montré que le triphénylchlorométhane fournit, avec Mg, en sol. étherée, un dérivé organo-magnésien α susceptible de fournir par ébullition avec son solvant, un isomère β . — Le produit α fournit, par chauffage avec l'ald. benzoïque, le *p*-benzoyl-triphénylméthane (C^6H^5) $_2=\text{CH}-\text{C}^6\text{H}_5\text{COC}^6\text{H}_5$, ce qui semble indi-

quer, pour le dérivé α , la formule (C^6H^5) $_2=\text{C}=\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$.

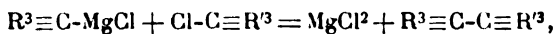
Le produit β , dans les mêmes conditions, fournit de la β -benzopinacoline et du tétraphényléthylène; ces deux substances doivent être considérées comme provenant de l'alcool β -benzopinacolique primitivement formé et qui, par oxydation donne la β -pinacoline, et par déshydratation le tétraphényléthylène. Le dérivé β serait : (C^6H^5) $_3\equiv\text{C}.\text{MgCl} + \text{C}^6\text{H}_5\text{COH} \rightarrow$ l'alc. (C^6H^5) $_3\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OH}).\text{C}^6\text{H}_5 \rightarrow$ 1° oxydé $= (\text{C}^6\text{H}^5)_3\equiv\text{C}.\text{COC}^6\text{H}_5$; 2° déshydraté, (C^6H^5) $_3\equiv\text{C}=\text{C}=(\text{C}^6\text{H}_5)_2$.

On a remarqué qu'il y avait toujours du triphénylméthyle dans la solution des composés organomagnésiens α et β . Cela provient de ce que le triphénylchlorométhane réagit sur le composé magnésien d'abord formé avec élimination de MgCl_2 . Ici, le problème se complique : si les deux composés α et β donnent du triphénylméthyle, sont-ce deux triphénylméthyles isomères tels que :



Ces deux formules correspondent aux hypothèses déjà faites sur la constitution du triphénylméthyle. Une expérience semble indiquer qu'il y aurait en effet deux triphénylméthyles : si le dérivé magnésien β est traité d'abord par un excès de triphénylchlorométhane, puis par $\text{C}^6\text{H}_5\text{COH}$, on n'obtient que du triphénylméthyle. En renversant l'ordre des réactifs, il ne se forme que du tétraphényléthylène. Si, d'autre part, le dérivé magnésien α est traité de la même manière, il ne donne, après addition successive de triphénylchlorométhane puis de $\text{C}^6\text{H}_5\text{COH}$, qu'une faible quantité de triphénylméthyle décelable. Il semble donc que le triphénylméthyle provenant du magnésien α soit plus actif que celui qui provient du

magnésien β , et se soit combiné avec l'ald. benzoïque ajoutée en dernier lieu. On remarquera que la réaction

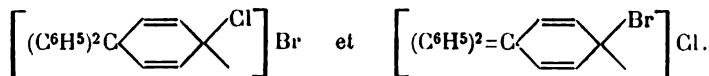


permet de préparer toute une série de triphénylméthyles dans lesquels on pourra faire varier R à volonté ce qui pourra être d'une grande utilité pour l'étude ultérieure de la constitution de ce composé si discuté.

Dans le cours de cette étude, l'auteur a préparé le *p*-benzoyl-triphenylméthane $(C^6H^5)^3C=CH.C^6H^5.CO.C^6H^5$, en crist. f. à 163° , sol. en jaune d'or en H^2SO_4 conc. On l'obtient : 1° comme on l'a vu plus haut, avec C^6H^5COH et $\alpha(C^6H^5)^3CMgCl$; 2° par l'action du benzène sur l' ω -dibromo-*p*-tolylphénylcétone en présence de $AlCl_3$.

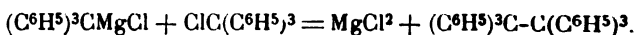
V. AUGER.

Sur la formule de structure du triphénylméthyle; A. E. TSCHITSCHIBABINE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3965-3970; 1.10.1907).—L'auteur a eu la même idée que Baeyer pour vérifier la valeur de l'hypothèse de la structure quinoïdique des dérivés du triphénylméthane, et il a étudié la déc. hydrolytique des sels colorés du mono- et du tri-*p*-bromotriphénylchlorométhane avec $SnCl_4$; de même, il a suivi la déc. des sol. colorées de ces deux triphénylchlorométhanés dans SO_2 liquide ou dans un mélange de SO_2 et toluène en présence de traces d'eau; il n'y a jamais eu de détachement de Br. Bien que ces expériences semblent contredire la théorie quinonique, on pourrait toujours admettre que, dans des composés de ce type, les 2 halogènes reliés au C ne sont pas équivalents, et que l'un d'eux est déjà ionisé en solution colorée. On aurait ainsi des *Isoméries d'ionisation* comme on l'admet dans les combinaisons métallo-ammoniacales. Ex. :



Cela semble peu vraisemblable toutefois pour des combinaisons carbonées. Quant au travail de Schmidlin (V. note précéd.), il ne semble pas être assez bien au point pour qu'on puisse admettre l'opinion de l'auteur sur la constitution des α - et β -triphénylméthyle- $MgCl$. En répétant ces expériences et exécutant de nouveaux essais, Tschitschibabine est loin de retrouver les résultats de Schmidlin. L' α -triphénylméthyle- $MgCl$, traité par le benzoate d'éthyle donne jusqu'à 80 0/0 de benzopinacoline! Ce même dérivé

α , traité par CO_2 , fournit 90 0/0 d'acide triphénylacétique, tandis que Schmidlin dit ne pas en obtenir. Il est très probable que ce résultat négatif de S. provient de ce que la sol. contenait principalement du triphénylméthyle. Quant à la formation du benzoyl-*p*-triphénylméthane, elle doit provenir de l'action de l'ald. benzoique sur le triphénylméthyle en présence de MgCl_2 . Il ne reste donc rien de net sur l'existence d'un α -triphénylméthyle- MgCl , et le seul dont les réactions soient certaines est le produit β , de constitution normale et donnant de même normalement le triphénylméthyle qui est alors formulé comme hexaphénylthane :



V. AUGER.

Remarques sur la note de Gomberg: Tautoméries dans le groupe du triphénylméthane; F. Kehrman et F. WENTZEL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2755-2756; 29.5.1907). Les auteurs constatent que le travail précédent apporte d'une façon expérimentale très réelle la preuve de l'exactitude de leur théorie de la tautomérie des sels de carbinols (1901). Le composé $(\text{C}^6\text{H}_5)_3\text{C}=\text{C}^6\text{H}_4=\text{HCl}$ peut être aussi bien considéré comme le produit d'addition de HCl au corps (hypothétique ou réel) $(\text{C}^6\text{H}_5)_3\text{C}=\text{C}^6\text{H}_4=$, ou comme un produit de substitution de $(\text{C}^6\text{H}_5)_3\text{C}=\text{C}^6\text{H}_4=\text{H}(\text{OH})$ et HCl avec élimination d'eau, de même que l'on peut écrire

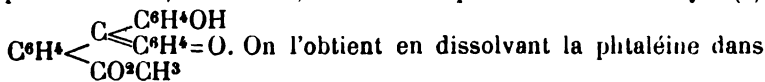


Les auteurs reconnaissent avoir été dans l'erreur en croyant que le reste $(\text{C}^6\text{H}_5)_3\text{C}=\text{C}^6\text{H}_4=$ était le triphénylméthyle et pensent que l'opinion de P. Jacobson sur ce composé doit être exacte. V. AUGER.

Sur la constitution des sels de phtaléines; R. MEYER et K. MARX (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3603-3605; 9.8.1907). — *Note préliminaire*. Les auteurs ont préparé au moyen de la phtaléine potassique un éther éthylique $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{O}^2(\text{OC}^2\text{H}_5)_2$, jaune intense, f. à 98°-104° qui, par cristallisation, s'isomérise en éther lactonique incolore, f. à 118-120°. — L'étude spectroscopique des solutions de phénolphthaléine, hydroquinone-phthaléine et fluorescéine a montré une très grande analogie des diagrammes d'absorption pour différentes concentrations; il semble donc bien qu'on puisse adopter pour les 2 premiers produits la formule quinoïdique des sels comme on le fait pour la fluorescéine.

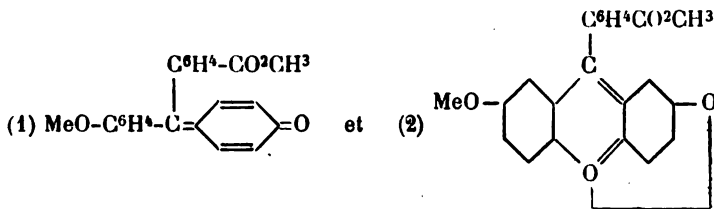
V. AUGER.

Sur la constitution des sels de phénol- et hydroquinone-phthaléines (II); A. G. GREEN et P. E. KING (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3724-3734; 19.7.1907). — *Phénol-phthaléinate de méthyle* (1)



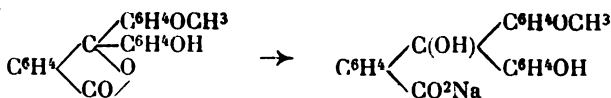
On l'obtient en dissolvant la phthaléine dans CH^3OH , ajoutant un fort excès de H^2SO^4 à 100 0/0, puis faisant passer dans le tout un courant de gaz HCl en chauffant à l'ascendant. La liqueur est versée dans un grand excès de NH^3 à 0°; le précipité, lavé à l'éther est séché dans le vide. Aig. prism. orangées, sol. en orangé dans l'alcool. Par addition de HCl , cette sol. passe au violet par formation d'un chlorhydrate, puis se décolore en se saponifiant et redonnant la phthaléine prim. Les alcalis le dissolvent avec une nuance plus belle et plus violacée que la phthaléine elle-même.

L'*hydroquinone-phthaléine* (2) se conduit de la même façon. Les formules les plus vraisemblables pour les sels colorés de ces éthers sont :



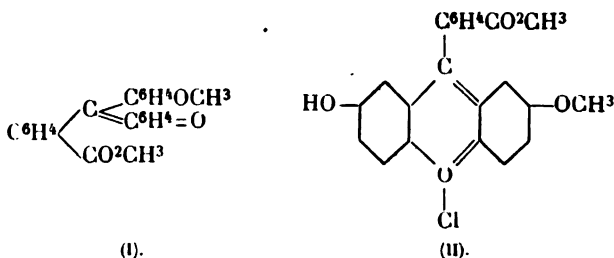
Les sels colorés des phthaléines elles-mêmes devraient donc être représentés par les mêmes formules, Me remplaçant CH^3 . Pendant que les phthaléines, traitées par un excès d'alcali se décolorent en donnant un sel de carbinol, les éthers ci-dessus restent colorés. De plus, les phthaléines, traitées par l'alcool en sol. ammoniacale, se décolorent par formation de lactone, ce qui n'a pas lieu avec les éthers qui gardent ainsi leur coloration. Cette propriété pourra avantageusement être mise à profit dans les analyses de graisses et savons où l'on emploiera l'éther méthylique au lieu de la phthaléine comme indicateur en milieu alcool. Si l'on adopte les formules précéd., on voit de suite que les mono-éthers lactoïdes des phthaléines : (CH^3 ou C^3H^5 remplaçant Me) n'ayant pas d'hydroxyle libre, devront être incolores en sol. dans les alcalis. En effet, on a prép. à l'état pur l'*éther lactoïde méthylique de la phthaléine du phénol* (aig. crist., f. à 149°). La sol. alcaline est à peine rosée, et de moins en moins colorée à mesure qu'on purifie mieux la subs-

tance. La formule des sels alcalins doit être celle d'un sel de carbinol :



L'éther lactoïde méthylique de l'hydroquinone-phtaléine (aig. incol. f. à 108°), crist. du benzène avec C⁶H⁶ qui part à 100° ; ses sol. alcalines sont incol.

Monométhyl-phénol-phthaléinate de méthyle (I)



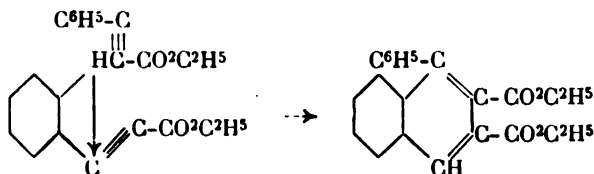
Masse crist. jaune, obtenue en méthylant l'éther lactoïdique, comme la phtaléine elle-même. Insol. dans les alcalis à froid ; à chaud, il y a sapon. avec formation d'une sol. incolore. — *Chlorure de monométhyl-hydroquinone-phthaléinate de méthyle (II)* préparé comme le précéd., en laissant crist. le produit rouge obtenu sans le verser dans la sol. ammon. Crist. rouges tabul. insol. dans les alcalis. Si l'on sature de gaz HCl une sol. acétique de l'éther monométhylque lactoïdique, on obtient des crist. rouges du *chlorure de la monométhyl-hydroquinone-phthaléine* (CO²H remplace CO²CH³). — *Sulfate de diméthylphénolphthaléinate de méthyle* C⁶H⁴ < $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}^6\text{H}^4=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}^2\text{CH}^3 \end{array}$ < CH³ . Obtenu par méthyla-

tion de l'éther lactoïde diméthylque ; crist. rouges très instables. On peut par contre obtenir un *sel chlorostannique* rouge très stable par méthylation en présence de SnCl⁴, CH³OH et de gaz HCl, de formule R²+SnOCl² (R= étant la formule précéd. dans laquelle SO⁴H est remplacé par Cl).

Chlorure de diméthyl-hydroquinone-phthaléinate de méthyle (OCH³ remplace OH dans la formule II) ; prép. par l'action de CH³OH et du gaz HCl sur l'éther diméthyl-lactoïdique corr. Rouge, très instable. Son *chlorozincate* R²ZnCl² est en crist. orangés, sol. dans l'eau.

V. AUGER.

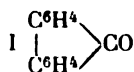
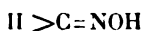
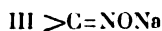
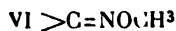
Sur la polymérisation du phénylpropiolate d'éthyle; P. PFEIFFER et W. MOELLER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3839-3844; 15.8.1904). — En chauffant cet éther en tube scellé à 210° pendant 12 h. on obtient du phénylnaphtalène-dicarbonat d'éthyle obtenu par un processus de condensation qui rappelle la formation du benzène par chauffage de l'acétylène :



Crist. tab. incol., sol. dans la ligroïne, f. à 127°. Saponifié par les alcalis il fournit l'éther-acide corr., $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}^4$, qui crist. avec $4\text{H}^2\text{O}$ de sa sol. chloroformique. Il perd son eau au-dessus de 100° et f. à 202°. Son sel de Na crist. en lamelles avec 6Aq; son sel de pyridine crist. en tablettes quadratiques f. à 152°; sel de Ca, anh., peu sol. dans l'eau bouil. Mélangé de $\text{Ca}(\text{OH})^2$ et chauffé vers 325°, il laisse distiller un composé crist. en aig. brun-jaune, f. à 157°, non-analysé.

V. AUGER.

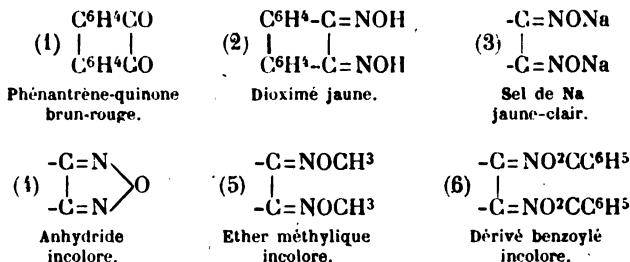
Sur les dérivés de la fluorénone-oxime. Contribution à la théorie des colorations (II); J. SCHMIDT et J. SCELL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4257-4260, 9.10.1907). Les produits considérés sont :

Fluorénone
jaune-rougeâtre.Oxime
jaune-clair.Sel de sodium
jaune-clair.Dérivé acétylé
jaune-clair.Dérivé benzoylé
jaune-clair.Ether méthylique
jaune-rougeâtre.

On remarquera que le groupement $:\text{C}=\text{NOH}$ est un chromophore plus faible que $=\text{CO}$; mais, contrairement à ce qui a été observé dans la note précéd., le dérivé $:\text{NOCH}^3$ est plus coloré que l'oxime primitive; il faut donc se garder de faire déjà une généralisation hâtive. L'oxime est préparée avec un bon rendement en opérant en présence de BaCO^3 . Son éther méthylique (VI), préparé par l'action de $(\text{CH}^3\text{O})^2\text{SO}^2$ sur le sel de Na, crist. en aig. rougeâtres, f. à 146°. Dérivé benzoylé (V), obtenu par la méthode Baumann-Schotten; aig. jaunes f. à 179°. Dérivé acétylé, obtenu avec l'anh. acétique. Aig. jaunes f. à 79° (Wegerhoff indique 76°).

V. AUGER.

Sur la constitution des corps et leur couleur dans les dérivés de la phénanthrène-quinone; J. SCHMIDT et S. SOELL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2454-2460; 6.5.1907). — On peut passer, sans changer la structure quinoïdique de la phénanthrène-quinone, d'un dérivé fortement coloré à des composés incolores, par remplacement d'un atome de H par CH^3 ou $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}$. Exemple.

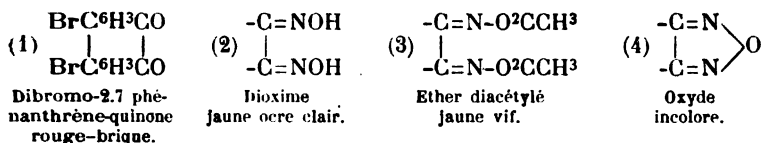


Phénanthrène-quinone-dioxime (2). On obtient de très bons rendements en chauffant la quinone avec $\text{NH}^2\text{OH.HCl}$, en sol. alcool. en présence de BaCO_3 . Prismes déc. à 200° . Son *sel de Na* (3), obtenu avec $\text{C}^3\text{H}^5\text{ONa}$, est cristallisé et se dissocie dans l'eau. On a pu préparer aussi un *sel monosodique* $\text{C}^{14}\text{H}^9\text{N}^2\text{O}^2\text{Na}$ vert-jaune, en opérant avec une sol. aq. de NaOH . — **Ether *n*-diméthylque (5)** obtenu avec l'oxime et le sulfate de méthyle en présence de NaOH . Tablettes f. à 145° . **Dér. dibenzoylé (6)** obtenu avec l'oxime, la soude et $\text{C}^6\text{H}^5\text{COCl}$. Lamelles f. à 210° . — **Anhydride de la phénanthrène-quinone-dioxime. Phénanthro-furazane (4).** On l'obtient en traitant la dioxime avec un excès de soude à 40/0, en ajoutant du benzène et enfin du chlorure de benzoyle. Il se forme un mél. de l'anhydride et du dérivé benzoylé précéd. L'anhydride reste en dissolution dans le benzène, d'où on le retire par cristallisation. Aig. incol. f. à 187° . On l'avait décrit jusqu'ici f. à 182° et coloré en jaune-rougeâtre.

V. AUGER.

Sur le dibromo-2.7-phénanthrène et sa quinone (XII); J. SCHMIDT et R. MEZGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4560-4566; 4.11.1907). — Le *dibromophénanthrène* f. à 200° qu'on a décrit précédemment, et qui avait été obtenu avec l' α -tétrahydrophénanthrène, traité en sol. acétique par CrO_3 , fournit une quinone crist. en aig. rouges, f. à 323° , qu'on a reconnue identique à la *dibromo-2.7-phénanthrène-quinone* ce qui donne comme constitution pour l' α -tétrahydrophénanthrène : 2.7.9.10. — Au sujet des variations de colo-

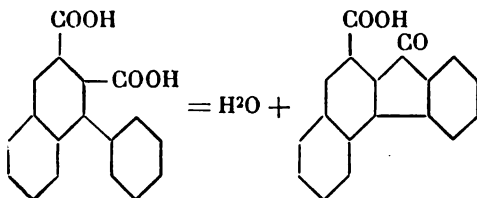
ration des dérivés quinoniques sous l'influence des substituants, voici le tableau des résultats actuels :



Dibromo-2.7-phénanthrène-quinone-dioxime (2). Obtenue comme les précédentes (v. notes préc.). Aig. jaune clair f. à 290° (déc.). L'anh. acétique la transforme en *dérivé diacétylé* (3), aig. jaune soufre f. à 250° (déc.). Si l'on essaie de benzoyler l'oxime en présence de benzène par NaOH et $\text{C}^6\text{H}^5\text{COCl}$, on obtient, au lieu de l'éther benzoïque, l'oxyde (4) ou *dibromo-2.7-phénanthrofurazane* en aig. f. à 306°. — *Picrate de bromo-9-phénanthrène*. Aig. jaunes f. à 118°, obtenues par inél. des sol. alcool. des composants.

V. AUGER.

Acide chrysocétone-carbonique rouge-bordeaux, et ses dérivés jaunes. Contribution à la théorie des couleurs; H. STOBBE (*D. eh. G.*, t. 40, p. 3383-3389; 25.6.1907). L'acide phényl-1-naphthalène-dicarbonique-2.3 perd 1 H^2O sous l'infl. de H^2SO^4 à froid et donne un *acide allo-chryso-cétone-carbonique* coloré en rouge.



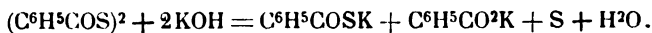
Les phénomènes d'hypsochromie sont très appréciables dans ses dérivés : sa phénylhydrazone est jaune, son éther éthylique est jaune-clair, ses sels alcalins sont orangés ; il est difficile de donner actuellement l'explication de ces changements de teinte par des différences de structure intime. L'*acide libre* crist. du benzène en aig. rouge-bordeaux f. à 286° (déc.), très stable aux oxydants ; se réduit par l'amalgame de Na en dérivé leuco. *Sels* : $\text{C}^{18}\text{H}^9\text{O}^3\text{Na}$ anh., aig. orangées ; *K*, longues aig. orangées. *Ether éthylique* $\text{C}^{17}\text{H}^9\text{O} \cdot \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, obtenu avec le sel d'Ag et IC^2H^5 . Aig. jaunes f. à 188°. *Phénylhydrazone de l'acide* $\text{C}^{24}\text{H}^{16}\text{N}^2\text{O}^3$, obtenue en sol. acétique ; aig. jaunes f. à 241°. Voir dans le mém. original, le tableau des bandes d'absorption de ces différents dérivés, en sol. acétique ou aqueuse plus ou moins conc.

V. AUGER.

Sur l'action du sulfure d'ammonium sur les cétones; E. FROMM et H. HOELLER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2978-2982; 6.6.1907). — Les recherches de Baumann et Fromm ont démontré que H^2S en sol. acide agit sur les ald. et les cétones en les transf. en trithio-aldéhydes et trithiocétones; qu'en sol. ammon., il réduit les ald. et les cétones en donnant des disulfures. Par contre, Manchot et Krische admettent que les cétones fournissent, par l'action du sulfure d'ammonium, des thiopinacones. Ces auteurs ont affirmé que le produit fusible à 118° qu'on obtient par l'action du sulfure d'ammonium sur l'acétophénone est la diphenyl-diméthyl-thiopinacone $\left[\begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot (\text{SH}) \right]^2$, tandis que Baumann et Fromm le considèrent comme un mélange de soufre et d' α - β' -diphénylthiophène. Les auteurs ont recommencé ce travail; en opérant exactement comme Manchot et Krische, on obtient bien un produit fusible à 118° ; mais celui-ci, examiné au microscope, laisse facilement reconnaître la présence de 2 substances, dont l'une est du soufre. Traité par le sulfure d'ammonium incolore, il perd ce soufre qui entre en dissolution, et le produit restant, parfaitement homogène et fusible à 124° , a été reconnu ensuite comme étant l' α - β' -diphénylthiophène. La soi-disant thiopinacone n'existe donc pas.

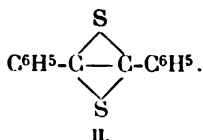
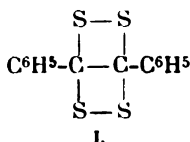
V. AUGER.

Sur les acides thiobenzoïques; E. FROMM et Ph. SCHMOLDT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2861-2870; 3.6.1907). — *Acide thiol-benzoïque*, $\text{C}^6\text{H}_5\text{COSH}$. Son sel de Na soumis à la distillation sèche donne le tétraphénylthiophène. L'acide libre, traité par ZnCl_2 n'a fourni que de l'acide benzoïque. — *Sulfure de benzoyle* $(\text{C}^6\text{H}_5\text{CO})^2\text{S}$. Obtenu très facilement en traitant par 1 Na_2S , 2 mol. de $\text{C}^6\text{H}_5\text{COCl}$. — *Disulfure de benzoyle* $(\text{C}^6\text{H}_5\text{COS})^2$. Obtenu par oxydation d'un sel de l'acide thiolbenzoïque par le ferricyanure. La lessive de potasse le décompose suivant l'équation :



Tétrasulfure de tolane, (I). Ce composé se forme par dist. sèche des trois sulfures précédents. Crist. sol. dans l'alcool, f. à 164° . NH_3 ou $\text{NH}_2\text{C}^6\text{H}_5$ sont sans action sur lui; KOH alcool. le transforme en tétraphénylthiophène, $\text{C}^{28}\text{H}^{20}\text{S}$ avec élimin. de S. Cette transformation a lieu aussi lorsqu'on le distille sur Cu en poudre. — *Acide dithiobenzoïque*, $\text{C}^6\text{H}_5\text{CSSH}$. On a analysé son sel de Pb qui cristal. du benzène en beaux cristaux rouges. — *Disulfure de thiobenzoyle* $(\text{C}^6\text{H}_5\text{CSS})^2$. La potasse le

scinde en S, ac. benzoïque et ac. dithiobenzoïque. L'aniline le transforme en thiobenzanilide. — *Disulfure de tolane* (II),



Produit de la distillation sèche du dithiobenzoate de Pb. Aig. f. à 175°, sol. dans l'alcool; ses réactions sont les mêmes que celles du tétrasulfure de tolane. *Action du chlorure de benzylidène sur KSH.* Klinger a cru obtenir l'acide dithiobenzoïque en faisant réagir ces deux composés; en répétant ces expériences, les auteurs ont obtenu un mélange de β -trithiobenzaldéhyde, f. à 225°, et d'une thiobenzaldéhyde fortement polymérisée, incristallisable.

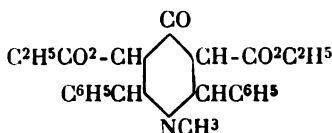
V. AUGER.

Notes sur le l-tryptophane; E. ABDERHALDEN et L. BAUMANN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 412-415; 4.5.1908). — En solution aqueuse à 0^{sr},0749 pour 15^{sr},1417 de solution (D = 1.002), le tryptophane, obtenu par la digestion des mat. album., donne $[\alpha]_D^{20} = -30^{\circ}33$. C'est donc du l-tryptophane. En solution dans la soude normale, à raison de 0^{sr},3674 dans 3^{sr},9320 de solution (D = 1.058), on a $[\alpha]_D^{20} = +6^{\circ}57$, dans HCl normal $+1^{\circ}31$ (Cf. Abderhalden et Kempe, *ibid.*, t. 52, p. 207). Ce corps se racémise très vite. Une seule cristallisation dans la pyridine peut annuler toute déviation. Le l-tryptophane, chauffé rapidement, jaunit à 260° (corr.) et fond vers 289° (corr.).

E. LAMBLING.

Sur la condensation des éthers acétone-dicarboniques avec les aldéhydes, en présence d'ammoniaque et d'amines; P. PETRENKO-KRITSCHENKO et M. LEWIN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2982-2985; 6.6.1907). — *Cinnamylidène-bis-acétone-dicarbonate d'éthyle* $[\text{C}^6\text{H}_5\text{O}^2\text{C}.\text{CH}^2.\text{CO} - \text{CH}(\text{CO}^2\text{H}) -]^2 = \text{CH}.\text{CH} = \text{CH} - \text{C}^6\text{H}_5$, obtenu en faisant passer un lent courant d'ammoniac sec dans le mél. refroidi d'ald. cinnamique et d'acétone-dicarbonat d'éthyle. Crist. incol. f. à 133°. — *Furfurylidène-bis-acétone-dicarbonat de méthyle* $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}.\text{CH} = [-\text{HC}(\text{CO}^2\text{CH}^3)\text{COCH}^2\text{CO}^2\text{CH}^3]^2$, obtenu de même en employant le furfurol. Crist. f. à 162°-175° (déc.). — *Condensations en présence d'amines.* Un certain nombre d'essais sont en voie de réalisation. On citera provisoirement le produit de condensation de l'ald. benzoïque avec l'acétone-dicarbonat

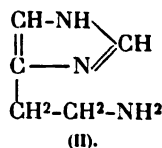
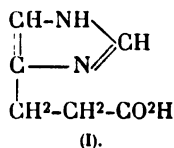
d'éthyle qui fournit, en présence de méthylamine le *n-méthyl- α,α' -diphénylpipéridone- β,β' -dicarbonate d'éthyle*



en crist. f. à 86°. Son *chlorhydrate* f. vers 195°. Sa *nitrosamine* incolore crist. f. à 138°. Cette base méthylée peut aussi être obtenue par l'action de ICH^3 sur la pipéridone corr. non-méthylée.

V. AUGER.

Synthèse de l'imidazolyl-éthylamine; A. WINDAUS et W. VOGT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3691-3695; 3 8.1907). — Premiers résultats d'un travail exécuté en vue d'effectuer la synthèse de l'histidine. — *Imidazolyl-éthylamine*. $\text{C}^8\text{H}^9\text{N}^3$ (II). On est parti de l'ac. *imidazolylpropionique* (I) qu'on a transformé en *éther éthyllique* par éb. avec l'alcool et HCl (huile); son *oxalate* est cristallisé et f. à 158°, et son *picrolonate* f. à 226° (avec déc.). La sol. d'hydrate d'hydrazine a transformé cet éther en *hydrazide imidazolyl-propionique* $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{ON}^4$, crist. f. à 142°, assez sol. en Aq et alcool. Pour le transformer en azide et amine, il a fallu opérer en l'absence d'eau; par la méthode ordinaire, on n'obtient rien. On a donc dissous l'hydrazide dans l'alcool absolu, on l'a additionné de nitrite d'amyle et d'une sol. de gaz HCl dans $\text{C}^2\text{H}_5\text{OH}$, on a porté à l'éb. et après dégagement de N, on a évaporé à sec et saponifié l'uréthane par HCl conc. à l'éb. On obtient ainsi le *chlorhydrate* de l'amine (II), prismes f. à 240° avec déc.



On a préparé aussi quelques autres dérivés de cette base : *Chloroplatinate* déc. à 200°; *picrate* f. à 239° (déc.); *picrolonate* f. à 266° (déc.); *dérivé tribenzoylé, tribenzoyl-butène-triamine* $\text{C}^{25}\text{H}^{23}\text{O}^3\text{N}^3$, aig. f. à 191°.

V. AUGER.

Sur les phénomènes de coloration de la solution alcaline d'isatine; G. HELLER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1291-1300; 13.8.1907). — L'isat ne (pseudo) fournit, lorsqu'on la traite par un alcali, ex.

sol. alcool. un sel à l'azote, ou pseudo-sel, sol. en violet-rouge dans l'eau. Plus la sol. aqueuse est chaude et l'alcali en excès, plus rapide est la transformation de ce pseudo-sel en sel à l'oxygène, puis, par hydrolyse, en sel de l'acide isatique qui représente la forme stable des sol. alcalines d'isatine. On a ainsi la série des sels suivants : Pseudo-isatine (N-sel) $\rightarrow$ aci-isatine (O-sel) $\rightarrow$ acide isatique. Il est vrai qu'on n'a pas réussi à obtenir les sels alcalins à l'oxygène, intermédiaires ; mais on l'a pu faire pour le sel d'argent.

Isatine N-sodée. $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N.Na} \end{array} \text{CO}$. Crist. noirs, à reflets violets,

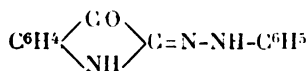
obtenus par addition de $\text{C}^6\text{H}^5\text{ONa}$ à une suspension d'isatine dans l'alcool absolu. — *n-Benzoyl-isatine*. Obtenue par l'action de $\text{C}^6\text{H}^5\text{COCl}$ sur le précédent. Cristallise dans l'acétone avec une mol. de solvant ; cette combinaison moléculaire f. à 211° . — *n-Méthyl-isatine* et *n-éthylisatine*, obtenues tous deux avec le dérivé

sodé et l'iodure corr. — *Isatine-o.-argentique* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{COAg}$

Précipité rouge bordeaux, obtenu en projetant par petites portions l'isatine sodée dans une sol. aq. de NO^3Ag . Insol. en aq. et alcool. — *o-Méthyl-isatine*. Obtenue par l'action de ICH^3 à froid, en présence de benzène, sur le sel o-argentique. — *Dianilisatine*

$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{C}=\text{N.C}^6\text{H}^5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C}=\text{N.C}^6\text{H}^5$. Prismes rouge-foncé, sol. dans le benzène,

f. à 210° , obtenus par contact d'une sol. d'o-méthylisatine et d'aniline, dans C^6H^6 . L' α -isatine-anilide traitée à 100° par l'aniline, fournit le même produit. Les alcalis à l'éb. sont sans action. HCl dilué l'hydrolyse avec retour à l'isatine prim. Les réducteurs fournissent d'abord une sol. bleue. puis décolorent. Mais l'air ramène aussitôt la sol. décolorée au bleu, puis au rouge, en redonnant le dianile prim. — α -*Isatine-phénylhydrazone*

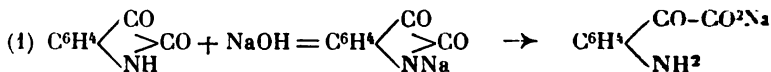


Aig. rouge-foncé, t. peu sol. dans l'alcool, obtenue en mélangeant l'o-méthylisatine et la phénylhydrazine en sol. benzénique. Ce comp. f. à 239° . Il est identique au benzène-azo-indoxyle de Baeyer. — *Isatoate de sodium* $\text{NH}^2-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CO}-\text{COONa}$. Obtenu en petites écailles crist. par add. d'alcool à la sol. aq. du sel. On n'a pas pu obtenir avec ce sel d'éthers isatoïques. De même, l'isatoate d'ar-

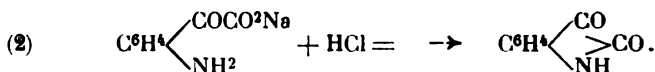
gent, traité par ICH^3 ou $(\text{CH}^3\text{O})^2\text{SO}^2$ fournit un mélange de substances dont on a pu retirer de l'isatine et de la N-méthylisatine : provenant peut être de la migration à l'azote, avec condensation du groupe méthyle primitivement fixé à l'état d'isatoate de méthyle.

V. AUGER.

Conductibilité des solutions aqueuses d'isatine N-sodée et d'isatoate de sodium ; E. DEUSSEN, G. HELLER et O. NOETZEL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1300-1303 ; 13.3.1907). — Etude de la conductibilité des systèmes :



et inversement :



Système I. Concentration 0,5 0/0 ; t. 25°. Les lectures ont commencé après 3 minutes et la constance fut établie en 4 h. La conductibilité a constamment diminué. L'isatine sodée était ainsi plus hydrolysée en sol. aq. que l'isatoate de Na. Valeur finale : $x = 0,00209$. On a comparé la conductibilité de l'isatoate et de l'o-aminobenzoate de Na. C'est l'isatoate qui est le plus dissocié. — **Système II.** Concentration de HCl : 1 mol. en 50 lit. La réaction est assez lente. L'isatine commence à se déposer après 5 h., la fin a lieu au bout de 30 h. environ. Au début $x = 0.630$; à la 28^e h. : $x = 0.287$. En mettant les conductibilités en ordonnées et les temp. en abscisses, la courbe s'abaisse d'abord rapidement, et aussitôt que l'isatine se dépose (5 h.), elle se continue presque parallèlement à l'axe des abscisses. La comparaison de l'ac. isatique et de l'ac. o-aminobenzoïque montre que ce dernier est le moins dissocié. V. AUGER.

Action des composés acylants sur le groupement N.C.N. (II) ; Gustav HELLER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 114-119 ; 2.1.1907). — Dans une note publiée en 1904, l'auteur a posé les règles suivantes : Vis-à-vis des acylants, et en particulier du chlorure de benzoyle, les comp. renfermant le groupement $\text{NH}.\text{CH}^2.\text{NH}$. sont scindés très facilement avec production de base primaire acidylée, tandis que les dér. iminés $\text{N}:\text{C}:\text{N}$. fournissent facilement des dérivés de l'urée. On a étudié ici la benzylation de bases cycliques dans lesquelles 2N sont unis par une double liaison.

Tétrazol $\text{HC} \begin{array}{l} \swarrow \text{N-NH} \\ \searrow \text{N=N} \end{array}$. Ce composé a été préparé par une mé-

thode plus avantageuse que celle de Thiele, en partant du formazyl-carbonate d'éthyle. On traite d'abord ce dernier par le nitrite d'amyle et l'acide sulfovinique, en sol. alcool., afin de le transformer en *éthylsulfate de diphényltétrazolium-carbonate d'éthyle*, fusible à 215° , et ce dernier, oxydé par KMnO_4 , en sol. dans NO^3H faible, donne le tétrazol brut qu'on précipite à l'état de sel d'Ag. Celui-ci est enfin décomposé par HCl . Soumis à la benzoylation avec $\text{C}^6\text{H}_5\text{COCl}$ en présence de pyridine, il fournit de la dibenzoylurée; avec $\text{C}^6\text{H}_5\text{COCl}$ seul, on a pu isoler de la dibenzoylhydrazine.

Triazol-1.2.4. — $\text{C}^6\text{H}_5\text{COCl}$ donne naissance à de la dibenzoylhydrazine, par rupture de la molécule. — *Triazol-1.2.3.* Ce composé fournit, sans subir de décomposition, le dérivé benzoylé déjà connu, f. à 106° .

V. AUGER.

Sur des pseudomorphoses des persulfates organiques,
R. WOLFFENSTEIN et **A. WOLFF** (*D. ch. G.*, t. 41, p. 717-723; 7.3.1988). — Les persulfates d'alkaloïdes des quinquinas s'obtiennent aisément, plus facilement que par le procédé A. et L. Lumière (brevet anglais, n° 25152, 1899), en raison de leur faible solubilité, par l'action d'un persulfate alcalin sur la sol. du sulfate ou chlorhydrate d'alkaloïde neutre ou acidulée par SO^4H^2 , suivant qu'on veut préparer le sel neutre (ou plutôt basique) $\text{A}^2\text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2$, ou le sel acide (ou plutôt neutre) $\text{AS}^2\text{O}^8\text{H}^2$. *Sels de quinine*: $\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2$, grands prismes jaunâtres et $(\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2)^2 \cdot \text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2$, petites aiguilles. *Sels de cinchorine*: $\text{C}^{19}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O} \cdot \text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2 + 0,5\text{H}^2\text{O}$, aiguilles $(\text{C}^{19}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O})^2 \cdot \text{S}^2\text{O}^4\text{H}^2$ et grands prismes presque incolores. Le sel acide de quinine ($\text{AS}^2\text{O}^8\text{H}^2$) chauffé très progressivement de 80 à 120° pendant 8 jours, devient jaune, puis orangé, puis rouge-rubis, sans changer de poids, sans perdre sa forme cristalline apparente ni se transformer, mais en perdant sa biréfringence. Il est alors devenu très soluble, l'ac. persulfurique a disparu et a sulfoné la mol. de l'alkaloïde. Chauffé avec de l'eau à 120° , le sel altéré fournit une oxyquinine $\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^3$, fus. $113-115$, peu sol. dans l'éther. La lumière agit comme la chaleur. Le persulfate de cinchorine donne lieu à des phénomènes analogues.

L. BOURGEOIS.

CHIMIE BIOLOGIQUE

De l'action des alcalis sur la diastase protéolytique du suc gastrique ; N. P. TICHOMIROW (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 107-139 ; 6.4.1908). — Cette question, déjà étudiée par un grand nombre d'auteurs, a été reprise ici spécialement au point du débat relatif à l'identité de la pepsine et de la chymosine. Voici les principales conclusions du travail : 1° L'alcalinisation du suc gastrique entraîne une destruction de la diastase, laquelle se mesure aussi bien d'après l'action protéolytique que d'après l'action labique du suc ; 2° Pour restituer autant que possible son activité à un suc affaibli par alcalinisation, il faut neutraliser les $\frac{4}{5}$ de l'alcalinité, puis maintenir le suc à cet état à la temp. ord. pendant 4 à 6 h. et ensuite « fixer » par acidification la diastase produite (régénérée) ; 3° En acidifiant, au contraire, le suc d'un seul coup, on peut assister, selon la durée et l'intensité de l'alcalinisation, à la disparition totale de l'action protéolytique, l'action labique restant conservée, quoique affaiblie ; 4° Chaque fois que l'épreuve labique répond positivement, on constate que, moyennant certains tours de main, on peut toujours obtenir aussi une épreuve protéolytique positive et proportionnelle à l'épreuve labique.

E. LAMBLING.

Recherches sur les chimiotropines produites par des réactions opsoniques ; E. CENTANI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 140-172 ; 6.4.1908).

E. LAMBLING.

Le dédoublement des graisses par le tissu pulmonaire ; N. SIEBLER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 177-206 ; 6.4.1908). — L'étude des actions diastasiques du tissu pulmonaire présente un intérêt particulier depuis que l'on a soutenu que cet organe n'est pas seulement le siège d'échanges gazeux, mais celui d'une active consommation de O et production de CO² (Bohr et Henriques, *Arch. de physiol.*, t. 9, p. 819). L'auteur a donc étudié une de ces actions, la lipolyse. Au point de vue de l'activité lipolytique décroissante de leur tissu pulmonaire, les diverses espèces se rangent dans l'ordre que voici : porc, mouton, chien, l'homme prenant une position intermédiaire. Le poumon du nouveau-né est plus actif que celui de l'adulte. Les graisses naturelles et artificielles sont également bien dédoublées.

E. LAMBLING.

Les pigments respiratoires dans les plantes ; W. PALLADIN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 207-222 ; 6.7.1908). — Lorsqu'on abandonne des germes de froment à l'autolyse dans de l'eau chloroformée et à la température ordinaire, on constate qu'après dix jours le liquide est devenu brun foncé à la surface, et que cette coloration disparaît, quand on mélange le liquide, pour reparaitre après quelque temps. Si l'on filtre après quelques mois, le filtrat se colore en rouge foncé, puis en brun noir, et les germes laissés à l'air deviennent violets, puis brun noir. Cette action est le fait d'une oxydase. En terminant, l'auteur développe une série de considérations théoriques sur le rôle des pigments (pigments respiratoires) ainsi formés.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude des substances organiques de soutien du squelette des anthozoaires ; C. Th. MOERNER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 223-235 ; 23.4.1908). — La cornicristalline que Krukenberg a obtenue par l'hydrolyse sulfurique du squelette de divers anthozoaires (*Gorgonia verrucosa*, etc.) n'est autre chose que de l'iode provenant de l'acide iodogorgonique (di-iodotyrosine). Le mot de cornicristalline est donc à rayer.

E. LAMBLING.

Les acides monoaminés du « Byssus » de *Pinna nobilis* L. ; E. ABDERHALDEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 236-240 ; 23.4.1908). — Par la nature de ses produits d'hydrolyse, le byssus de *Pinna nobilis* se rapproche de la fibroïne de la soie.

E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comporte la créatine pendant l'autolyse (II) ; R. STANGASSINGER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 295-321 ; 23.4.1908). — La transformation diastasique de la créatine en créatinine et la destruction ultérieure de la créatinine se produisent non seulement au contact d'extraits de foie, de rein, de muscles, de rate (*ibid.*, t. 52, p. 1), mais aussi avec les extraits de poumon (chien). — L'autolyse du foie et du sang donne au début de la créatine, et cette production est plus abondante avec des animaux bien nourris qu'après un jeûne. De la créatinine ajoutée à des extraits de foie est détruite énergiquement, mais on voit aussi apparaître de la créatine. Le travail contient encore d'utiles indications sur la méthode colorimétrique de Folin, dont l'auteur s'est servi pour doser la créatinine.

E. LAMBLING.

Sur la formation et sur la destruction de la créatine pendant la circulation artificielle à travers des organes frais ; R. GOTTLIEB et R. STANGASSINGER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 322-337 ; 23.4.1908). — Ces expériences, faites avec l'appareil de Brodie, ont montré que le rein et le foie, de même que les extraits de ces organes, transforment la créatine en créatinine et détruisent ces deux substances. Dans le foie, on constate, au début de l'expérience et chez des animaux bien nourris, une formation de créatine, le phénomène de destruction ne devenant sensible que lorsque la circulation a duré un certain temps. Comme Weber a constaté que le cœur en contraction du chat et du chien, traversé par du liquide de Ringer, abandonne à ce dernier des quantités sensibles de créatinine (créatine + créatinine), on doit conclure que la créatine que transporte le sang provient sans doute d'organes divers, mais parmi lesquels l'auteur donne au foie une place prépondérante. La destruction de la créatinine a lieu aussi dans plusieurs organes.

E. LAMBLING.

Sur les méthodes pouvant servir à la préparation de la lécithine et d'autres phosphatides à partir des semences végétales ; E. SCHULZE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 338-351 ; 23.4.1908). — L'extrait éthéré (graisse brute) est épuisé par l'acétone qui dissout les graisses et qui laisse la lécithine. Celle-ci est ensuite enlevée par l'éther et précipitée de ce solvant par l'acétate de méthyle. Pour un grand nombre d'autres détails pratiques, comme aussi pour la composition de quelques phosphatides des semences de lupin bleu et de *Castanea vesca*, *Aesculus hippocastanum*, voy. le mém. original.

E. LAMBLING.

Essais de préparation quantitative de choline à partir de la lécithine ; G. MORUZZI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 352-359 ; 23.4.1908). — L'hydrolyse de la lécithine en milieu alcalin n'a fourni jusqu'ici que 42 et même seulement 25 0/0 de la quantité théorique de choline. L'auteur a repris cette décomposition en faisant bouillir la lécithine avec 50 fois son poids de SO^4H^2 à 10 0/0 pendant 4 heures et en isolant la choline à l'état de chloroplatinate. Il a obtenu ainsi un rendement en choline de 77.7 0/0 de la théorie.

E. LAMBLING.

Nouveaux essais de préparation quantitative de choline à partir de la lécithine ; H. Mac LEAN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 360-370 ; 23.4.1908). — Continuant les essais de Moruzzi (voy

le précédent extrait), l'auteur a repris l'étude du dédoublement de la lécithine en milieu alcalin, et soit avec une solution de baryte dans l'alcool méthylique ou dans l'eau. Le rendement moyen en choline a été aussi de 77.7 0/0. La perte la plus importante (10 0/0) a lieu au moment de la précipitation par le chlorure de platine.

E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comportent quelques polypeptides vis-à-vis du plasma du sang de bœuf ; E. ABDERHALDEN et S. Mc LESTER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 371-376 ; 4.5.1908). — Le plasma de sang de bœuf, soigneusement débarrassé de globules, ne dédouble pas la glycyl-*l*-tyrosine que les globules du même sang hydrolysent largement. Une hydrolyse sensible a été obtenue aussi avec du plasma ayant dissous de l'oxyhémoglobine. Le plasma dédouble, au contraire, la glycyl-*dl*-alanine, la *dl*-alanylglycine et la diglycyl-glycine (diglycolyl-glycocolle).

E. LAMBLING.

Sur le dédoublement de quelques polypeptides par les globules rouges et les plaquettes sanguines du sang de bœuf ; E. ABDERHALDEN et W. H. MAJWARING (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 377-383 ; 4.5.1908). — Les globules rouges et les plaquettes de sang de bœuf se comportent sensiblement comme ceux du sang de cheval (Abderhalden et Deetjen, *ibid.*, t. 51, p. 334). Les globules dédoublent la glycyl-*l*-tyrosine et divers autres dipeptides. Avec les plaquettes, les résultats sont moins constants, sans doute à cause de l'altération subie par ces éléments pendant leur séparation, laquelle est très laborieuse.

E. LAMBLING.

Sur la dégradation des dicéto-2.5-pipérazines dans l'organisme du lapin ; E. ABDERHALDEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 384-389 ; 4.5.1908). — En donnant à des lapins, comme dicéto-2.5-pipérazines, de l'anhydride du glycocolle, de l'anhydride de la *dl*-alanine et de l'anhydride de la *dl*-sérine, on a trouvé dans l'urine respectivement du glycocolle, de la *l*-alanine et de la *d*-sérine (c'est-à-dire chaque fois le composant non naturel). De plus, dans les deux premiers cas, on a trouvé, en outre, de la glycyl-glycine et de l'alanyl-alanine. Les pipérazines en question ont donc été dégradées vraisemblablement en passant d'abord à l'état de dipeptides.

E. LAMBLING.

Nouvelles recherches sur la dégradation des polypeptides par les sucs d'expression de tissus et d'organes ; E. ABDERHALDEN et F. LUSSANA (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 390-394 ;

4.5.1908). — Tandis que le suc pancréatique ne dédouble pas indifféremment tous les polypeptides qu'il attaque, par exemple, la *dl*-alanylglycine et laisse intacte la glycyl-*dl*-alanine, on a constaté que tous les sucs d'expression de tissus étudiés jusqu'à présent dédoublent ces deux polypeptides. Il convenait donc d'étendre ces résultats à d'autres tissus. Les auteurs ont étudié à ce point de vue les sucs de cristallin (porc) et de cerveau (veau). Le premier dédouble la *dl*-alanylglycine, la glycyl-*l*-tyrosine et la diglycylglycine, et laisse intacte la glycyl-*dl*-alanine. Le second dédouble la *dl*-alanylglycine et la diglycylglycine et n'attaque ni la glycyl-*dl*-alanine, ni la glycyl-*l*-tyrosine.

E. LAMBLING.

Sur le dédoublement de quelques polypeptides par le suc d'expression de *Psalliota campestris* (champignons); E. ABDERHALDEN et A. RILLIET (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 395-396; 4.5.1908). — Le suc d'expression de ces champignons contient des acides aminés (du glycoïde, de la leucine, de l'ac. glutamique et sans doute aussi de l'ac. pyrrolidine-carbonique), mais en si petites quantités qu'ils ne gênaient pas l'étude du dédoublement des polypeptides par ces sucs. La glycyl-*l*-tyrosine, mise en contact avec ce suc, n'a pas pu être retrouvée, pas plus que ses produits de dédoublement, sans doute parce qu'il y a eu destruction par quelque tyrosinase, mais les autres polypeptides, *dl*-alanylglycine, *dl*-leucylglycine, diglycylglycine, ont été nettement dédoublés.

E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comporte la saïodine dans l'organisme; G. BASCH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 397-406; 4.5.1908). — La saïodine (sel de calcium de l'ac. mono-iodobénique, obtenu par addition de IH à l'ac. érucique) est très bien absorbée chez le cheval; après ingestion de 100 gr. de ce corps, 0^{gr},6 seulement ont reparu dans les excréments. Le sang, l'urine, la salive contiennent un peu d'iode à l'état d'iodure. On retrouve aussi de l'iode dans la rate, la moelle osseuse, le tissu adipeux, la glande thyroïde. C'est cet iode ainsi fixé que l'on voit s'éliminer lentement par l'urine.

E. LAMBLING.

Sur le groupe des hydrates de carbone dans les acides nucléiques; H. STEUDEL (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 407-411; 4.5.1908). — Le groupe hydrocarboné de l'acide nucléique apparaît sous la forme d'acides formique et lévulique lorsque l'hydrolyse est faite par SO^4H^2 , et à l'état d'ac. épisaccharique quand on se

sert de l'acide nitrique. Si l'on emploie la nucléase, on obtient un liquide fortement réducteur, mais se prêtant mal à d'autres recherches. Avec l'acide nitrique, on obtient aussi un liquide réducteur et déviant fortement à droite ; mais ici tout l'acide phosphorique est encore lié à l'hydrate de carbone, et une séparation de ce dernier n'a pas réussi. C'est à ce groupement qu'est dû sans doute le pouvoir rotatoire droit des nucléoprotéides. E. LAMBLING.

Nouvelle contribution à l'étude de la marche du dédoublement diastasique des polypeptides (V) ; E. ABDERHALDEN et A. H. KOELKER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 416-426 ; 4.5.1908). — A l'aide de leur méthode polarimétrique, les auteurs ont suivi le dédoublement de nouveaux polypeptides non encore étudiés à ce point de vue (*D*-alanylglycine, *D*-alanylglycylglycine, *D*-alanylglycylglycylglycine) en faisant varier tantôt la quantité du polypeptide, tantôt celle de la diastase (suc d'expression de levure). En multipliant les données de ce genre, ils espèrent que ces résultats pourront servir à identifier rapidement, d'après la marche du dédoublement, les polypeptides naturels, obtenus par digestion d'un protéique, avec tel polypeptide artificiel bien connu.

E. LAMBLING.

Recherches chimiques sur des octopodes ; M. HENZE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 433-444 ; 4.5.1908). — Le fait que *Octopus* ne contient dans ses muscles et dans son hépatopancréas aucune réserve de glycogène, rendait intéressante la recherche de pentose chez ces animaux, un pentosane pouvant jouer ici le rôle du glycogène. Mais la teneur en pentose n'a pas été trouvée supérieure à celle que l'on constate chez les animaux supérieurs. Seul le muscle en renferme trois fois plus que le muscle strié des vertébrés. Ces animaux ne contiennent donc pas de réserves d'hydrates de carbone à l'état de pentosane. Les œufs ont fourni une glycosazone, mais pas de pentosazone. L'enveloppe de ces œufs fournit peut-être une chitosamine. Le pentose obtenue par hydrolyse du muscle est sans doute le *L*-xylose. Enfin, l'hépatopancréas a fourni un nucléoprotéide cuivrique, un pentose, des graisses et de la cholestérine.

E. LAMBLING.

Note sur la composition chimique de la substance de soutien de *Veilella spirans* ; M. HENZE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 445-446 ; 4.5.1908). — Cette substance se comporte vis-à-vis des réactifs comme de la chitine et donne, comme cette dernière, par hydrolyse acide, de la glucosamine.

E. LAMBLING.

Nouvelles recherches sur la digestion normale des matières albuminoïdes dans le tube digestif du chien (IV) ; E. ABDER-HALDEN, E. S. LONDON et B. OPPLER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 447-454 ; 4.5.1908). — A côté de questions techniques pour lesquelles la lecture du mémoire original est indispensable, les auteurs exposent les premières conclusions, encore mal assises, que l'on peut tirer de leurs expériences, relativement à la marche de la dégradation des protéiques le long de l'intestin. Il semble que cette dégradation a lieu de telle façon que les fragments très simplifiés (ac. aminés), détachés de la molécule, sont absorbés, tandis que les fragments plus gros passent dans un autre segment intestinal où ils subissent par des départs d'ac. aminés une nouvelle simplification, et ainsi de suite.

E. LAMBLING.

Recherches chimiques sur les dents ; Th. GASSMANN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 455-465 ; 21.5.1908). — L'auteur s'est proposé de rechercher si quelque fait chimique peut expliquer la résistance si différente qu'offrent aux altérations pathologiques, et spécialement à la carie, les dents des animaux, les canines, les dents de sagesse et les dents de lait. Des tableaux par lesquels l'auteur résume ses déterminations, il ressort que les dents spécialement exposées à la carie (comme les dents de sagesse) contiennent plus de chaux et moins de substances organiques que les autres.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude des substances extractives des muscles (X) ; R. KRIMBERG (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 466-480 ; 21.5.1908). — *Sur l'identité de la novaine et de la carnitine.* — Pour trancher définitivement cette question de l'identité de la novaine trouvée dans l'extrait de viande par Kutscher, avec la carnitine décrite par Gulewitsch et Krimberg, l'auteur a préparé de la novaine exactement d'après les indications de Kutscher et a constaté l'identité complète de ce produit avec la carnitine autrefois obtenue par Gulewitsch et Krimberg.

E. LAMBLING.

Sur la réaction de l'urine ; L. de JAGER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 481-504 ; 21.5.1908). — Expériences et discussions relatives à la détermination de l'acidité de l'urine, au rôle des phosphates, etc., et qui ne se prêtent pas à un extrait.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude des peptones d'albumines (III) ; F. ROGOZINSKI (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 229-240 ; 4.1908). — L'auteur a continué l'étude de la fraction des

peptones pepsiques pptées par l'iodomercurate de potassium parmi les produits de la digestion des albumines du sang. De cette fraction, Raper (*ibid.*, t. 9, p. 168) avait isolé une combinaison avec l'isocyanate de phényle, que l'auteur a hydrolysé avec production des corps que voici : histidine, arginine, ac. glutamique, proline, ac. aspartique, leucine, tyrosine, phénylalanine, valine ou isoleucine, ammoniacque et un corps non azoté fondant à 99-101°. L'auteur propose d'appeler cette peptone *arginine-histidine-peptone*, celle de Raper, qui ne contient, comme base hexonique, que de la lysine devenant alors la *lysine-peptone*.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude des peptones d'albumine (IV); F. ROG-ZINSKI (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 241-254 ; 4. 1908). — Continuant le travail de Stookey et celui de Raper (*ibid.*, t. 7, p. 590, et t. 9, p. 168), l'auteur a appliqué de même à la séparation des peptones tryptiques la méthode de pptation par les sels et les métaux lourds de Hofmeister. Le protéique employé était l'albumine du sang (du commerce). Il a isolé par l'isocyanate de phényle une lysine-peptone, qui paraît être identique à celle de Raper, tandis qu'une arginine-histidine-peptone n'a pas été rencontrée. Pour une série d'autres constatations qui ne se prêtent pas à un extrait, voy. le mém. original.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude des substances qui rendent toxique un sang d'espèce différente ; G. LEFMANN (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 255-273 ; 4. 1908). — Ces substances toxiques, qui agissent surtout en abaissant la pression sanguine, sont apportées par les stromas des globules rouges. L'éther les enlève à ces globules, et c'est l'émulsion obtenue en pptant par l'eau salée la solution éthérée concentrée à un petit volume qui a été injectée aux animaux (chiens). Ces corps, que l'auteur range sans preuves directes dans la catégorie des lipoides, sont toxiques pour toute espèce autre que celle dont ils proviennent (chien, lapin, chat). Les lipoides des globules de chat sont cependant toxiques pour cet animal, mais bien moins que ceux d'une autre espèce. L'huile d'olive les enlève à l'émulsion salée. Cette émulsion est thermostable.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude du lysinogène des globules sanguins ; K. TAKAKI (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 274-287 ; 4. 1908). — Bang et Forssman (*ibid.*, t. 8, p. 236) ont montré

que l'éther enlève aux globules rouges du sang ou aux stromas de ces globules des substances qui, injectées à d'autres animaux, rendent le sang de ces animaux hémolytique pour les globules en question. Ces substances, qui provoquent ainsi l'apparition de « lysines », sont donc des lysinogènes. L'auteur a essayé d'établir leur nature chimique. Elles ont des allures de lipoides, mais ne peuvent être que provisoirement rangées dans cette catégorie de corps, dont la définition est d'ailleurs plus physiologique que chimique. Elles paraissent contenir P et un hydrate de carbone, mais ne se confondent avec aucun des phosphatides connus.

E. LAMBLING.

Sur les constituants du cerveau, fixateurs du poison tétanique ; K. TAKAKI (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 288-303 ; 4.1908). — On sait qu'une émulsion de substance cérébrale ou de moelle annihile rapidement *in vitro* la toxine tétanique. L'auteur montre que la substance cérébrale sèche abandonne ces corps fixateurs à l'alcool et devient elle-même inactive. Ces corps sont principalement des cérébrosides, et surtout la cérébrone, laquelle fixe activement la toxine ; les acides cérébriques sont moins actifs. Parmi les produits de dédoublement de la cérébrone, l'ac. cérébrique (cérébronique) est seul fixateur ; 1 gr. de cet acide neutralise jusqu'à 12,000 doses mortelles pour la souris. Comme la substance grise, très pauvre en cérébrosides, est néanmoins plus active que la substance blanche, on en doit conclure qu'il existe sans doute encore d'autres corps fixateurs de la toxine.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de la dégradation des acides carbonés dans l'organisme animal (VI) ; E. FRIEDMANN (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 304-307 ; 4.5.1908). — D'après Wolkow et Baumann, le passage de la tyrosine à l'ac. homogentisique chez l'alcaptonurique a pour caractéristique nécessaire une transposition d'un OH de la position para à la position méta. Or les quinols, étudiés principalement par Bamberger (*D. ch. G.*, t. 33, p. 3600, et t. 36, p. 2031), naissent d'une telle transposition, à partir des arylhydroxylamines. L'auteur annonce qu'il a commencé des recherches physiologiques sur la possibilité d'une telle transformation d'arylhydroxylamines à chaîne latérale acide.

E. LAMBLING.

Sur le glycocolle de l'urine normale ; G. EMBDEN et A. MARX (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 308-317 ; 5.

1908). — Toute urine normale contient du glyocolle, que l'on peut isoler à l'aide de sa combinaison β -naphtalène-sulfonique. Ce glyocolle ne provient pas de l'ac. hippurique, que les fortes doses d'alcalis employées avec le réactif naphtalénique auraient dédoublé, car dans les conditions où se sont placés les auteurs, un tel dédoublement n'a pas lieu. Bien qu'on ne puisse pas affirmer absolument que ce glyocolle n'était pas engagé dans quelque combinaison, la conclusion actuellement la plus vraisemblable est que l'urine contient cet acide aminé à l'état libre. E. LAMBLING.

Sur la formation d'acétone dans le foie ; G. EMBDEN et A. MARX (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 318-322 ; 5. 1908). — En s'appuyant sur leurs précédentes expériences et sur la règle bien connue de Knoop (*ibid.*, t. 6, p. 150), les auteurs admettent que la dégradation des acides gras élevés se fait par le bout carboxylique et par une série d'amputations enlevant chaque fois une paire de deux atomes de carbone. Si cette hypothèse est exacte, un acide normal à nombre pair d'atomes de C, comme l'ac. décylrique (caprique) doit donner successivement les acides octylique (caprylique) normal, caproïque normal et butyrique normal, puis l'acide β -oxybutyrique, l'acide acétylacétique et enfin l'acétone, tandis que les acides nonylique (pélargonique) normal, heptylique (œnanthylique) normal et valérianique normal, à nombre impair d'atomes de carbone, ne doivent pas être des producteurs d'acétone. C'est ce qu'a vérifié l'expérience, laquelle a consisté à faire circuler dans le foie détaché de l'animal, du sang additionné de ces divers acides à l'état de sels ammoniacaux et à doser l'acétone abandonnée à ce sang par l'organe. Une autre confirmation a été fournie par la constatation suivante. Embden, Salomon et Schmidt (*ibid.*, t. 8, p. 129) ont été conduits à admettre que les acides aminés perdent dans l'organisme leur groupe carboxylique et se transforment en acides renfermant un atome de carbone de moins. De là résulte que les acides aminés, comme l'ac. α -aminobutyrique normal et l'ac. α -aminocaproïque normal, que cette amputation de 1 atome de C transformerait en acides à nombre impair d'atome de C, ne peuvent pas être des producteurs d'acétone, tandis que l'acide α -aminovalérianique normal doit en être un. C'est que les expériences de circulation artificielle à travers le foie ont vérifié. — L'ac. α -oxybutyrique n'a pas fourni d'acétone.

E. LAMBLING.

Sur la production d'acide acétylacétique dans le foie ; G. EMBDEN et H. ENGEL (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11,

p. 323-326 ; 5.1908). — Les auteurs avaient admis que, pour quelques producteurs d'acétone dans le foie, notamment la leucine et l'ac. isovalérianique, l'acétone prenait naissance directement, sans production intermédiaire d'acide acétylacétique. Or, en faisant des expériences de circulation artificielle (voy. le précédent extrait) avec les acides butyrique normal, isovalérianique, la leucine synthétique, la *L*-tyrosine, la *dl*-phénylalanine, ils ont pu saisir, à l'aide de leur nouveau procédé de dosage (Embden et Schliep, *Zentralbl. f. d. ges. Physiol. u. Pathol. des Stoffwechsels*, 1907, p. 7), la production d'ac. acétylacétique. Il semble donc que tous les producteurs d'acétone actuellement étudiés passent par ce stade acétylacétique.

E. LAMBLING.

Sur la production d'acide acétylacétique dans le foie du chien diabétique ; G. EMBDEN et L. LATTES (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 327-331 ; 5.1908). — Tandis que le foie de chiens normaux abandonne en une heure au sang qui le traverse en circulation artificielle de 12 à 27 milligr. d'acétone (acétone + ac. acétylacétique), le foie de chiens dépancréatés ou rendus diabétique à l'aide de la phlorizine, en donne pour les premiers de 71 à 139, pour les seconds de 68 à 131 milligr. Ces animaux étaient à jeun et non fébricitants. Cette augmentation porte surtout sur l'acide acétylacétique. Une contre-expérience démontre qu'elle n'est pas due au jeûne.

E. LAMBLING.

Sur la dégradation de l'acide acétylacétique dans l'organisme animal ; G. EMBDEN et L. MICHAUD (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 332-347 ; 5.1908). — L'acide acétylacétique se produisant dans le foie au dépens d'un grand nombre de corps (acides gras normaux à nombre pair d'atomes de carbone et supérieur à C³, et à chaîne normale, ac. isovalérianique, acides aminés divers) représente à coup sûr un terme très important dans les échanges nutritifs intermédiaires, en sorte que la connaissance de ses destinées ultérieures prend un intérêt considérable. Sur ce point, les auteurs ont constaté que les purées d'organes frais (foie, rein, rate, muscle et poumon du chien et du bœuf) et le sang ont un pouvoir de destruction intense vis-à-vis de l'acide acétylacétique, médiocre vis-à-vis de l'acétone. Comme cette destruction n'est pas augmentée par le passage d'un courant d'air, il n'est pas probable qu'il s'agisse d'une destruction par oxydation. Il est vraisemblable que l'acide acétylacétique est dédoublé avec formation d'acide acétique.

E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comportent dans le foie les leucines optiquement isomères ; G. EMBDEN (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.* t. 11, p. 348-355 ; 5.1908). — La leucine droite, c'est-à-dire la leucine non naturelle et la leucine racémique, passant en circulation artificielle à travers le foie, augmentent la production d'acétone. La leucine gauche, c'est-à-dire la leucine naturelle des protéiques, à la dose de 2 gr. et avec une circulation de 50 minutes, n'augmente pas cette production, sans doute, dit l'auteur, parce que le foie ou bien la détruit dans une autre direction, ou bien l'emploie, parce qu'elle est naturelle, à des synthèses d'albumines. Si l'on racémise cette leucine gauche, elle devient aussitôt productrice d'acétone. Le même résultat est atteint lorsqu'on inonde le foie d'une grande quantité de leucine gauche (6 gr.) passant pendant un temps plus long (75 minutes).

E. LAMBLING.

Recherches sur les diastases (I) ; I. WOHLGEMUTH (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 10-43 ; 17.3.1908). — *Les diastases animales.* — L'action de la diastase salivaire est favorisée par le sel marin (qui agit encore à 0.002 0/0), par le suc gastrique neutralisé, et en général par tous les liquides apportant l'ion Cl. L'ion Br et, à un moindre degré, l'ion I agissent de même. L'ion F est empêchant. Les alcalis nuisent à la diastase, sauf CO_3Na^2 . L'action des sels est très variable. L'alanine, la leucine, les métaux colloïdaux exercent une action retardante ; le glyocolle est indifférent. Les diastases salivaire et pancréatique et celle du sérum semblent être identiques. L'action diastasique du foie n'est pas liée à l'intégrité de la cellule hépatique, mais est due à une diastase spéciale.

E. LAMBLING.

Sur les lipoides ; S. FRAENKEL (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 44-53 ; 17.3.1908). — Parmi les lécithines du jaune d'œuf, l'auteur a trouvé un triaminophosphatide, c'est-à-dire une lécithine renfermant 1 de P pour 3 de N, insol. dans l'éther et optiquement inactive. Elle fond à 91°, coule à 118°, devient jaune à 130° et brunit en se décomposant à 190°. Elle renferme $\text{C}_{24}\text{H}_{172}\text{N}_3\text{PO}_{15}$, poids moléculaire vérifié par la cryoscopie. Elle contient 3 méthyles fixés à l'azote, et son hydrolyse ne donne que des acides saturés, qui sont l'acide stéarique, probablement l'ac. palmitique et peut-être l'ac. cérébronique. L'auteur propose d'appeler ce corps *néottine*. Un autre phosphatide a été rencontré contenant N et P dans le rapport 8 : 1.

E. LAMBLING.

Sur la distribution de l'iode dans les conditions pathologiques ; R. von den VELDEN (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 54-57 ; 17.3.1908). — Dans l'organisme normal, les médicaments se partagent entre les divers tissus et organes suivant des règles que l'on commence à connaître et qui tiennent évidemment aux affinités chimiques de ces médicaments pour tel ou tel constituant des tissus. Dans les organismes malades, cette répartition est autre (Cf. Jacoby et Bondi, *Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 7, fasc. 10/11). L'auteur a apporté une contribution au vaste programme de recherches qui se trouve ainsi posé, en étudiant la distribution de l'iode chez une malade atteinte de carcinome des voies biliaires avec métastases nombreuses. E. LAMBLING.

Recherches sur l'hémolyse biliaire ; G. BAYER (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 58-71 ; 17.3.1908). — *Sur le lieu d'attaque de la bile dans l'hémolyse.* — Les émulsions aqueuses de lécithine sont éclaircies par l'addition de sels biliaires, et le sérum, dans des conditions convenables, empêche cette clarification, comme il empêche l'hémolyse par les sels biliaires. Les acides et les sels facilitent cette clarification, comme ils facilitent l'hémolyse par la bile. Ce parallélisme remarquable conduit à conclure que l'hémolyse biliaire consiste en une dissolution, par la bile, de la lécithine qui se trouve contenue dans l'enveloppe des globules rouges. E. LAMBLING.

Contribution à la chimie du liquide cérébro-spinal ; A. LANDAU et M. HOLPERN (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 72-75 ; 17.3.1908). — Détermination de la densité, de la teneur en NaCl et en N de 22 échantillons de liquide cérébrospinal provenant de divers malades (*tabes dorsalis*, syphilis cérébrale, méningite tuberculeuse, etc.). E. LAMBLING.

Recherches sur les échanges nutritifs, et spécialement sur les échanges minéraux, chez des enfants rachitiques ; W. CROHNHEIM et E. MUELLER (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 76-126 ; 17.3.1908). — Les auteurs ont avancé précédemment (*Naturforscherversammlung in Karlsbad*, 1903) que chez les enfants nourris au lait stérilisé (à 102-104° pendant 20 à 30 minutes), les accidents souvent observés sont dus à une balance négative des échanges nutritifs relatifs à la chaux. Ils apportent aujourd'hui de nouvelles expériences où cette balance n'a pas été plus favorable avec le lait cru qu'avec le lait stérilisé. En ce qui concerne

Les enfants rachitiques, le bilan des échanges généraux a été sensiblement le même que celui d'enfants bien portants. Cet insuccès tient sans doute à la grande lenteur de la croissance chez l'espèce humaine.

E. LANBLING.

De l'action des diastases de la muqueuse stomacale et du suc pancréatique sur les protéiques végétaux ; A. STUTZER et E. MERRES (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 127-162 ; 17.3.1908).

— Le but poursuivi par les auteurs est de déterminer, à l'aide d'une liqueur digestive, la quantité de mat. protéiques contenues dans les aliments destinés aux animaux domestiques. Ils montrent que l'emploi de la digestion pepsique (extrait chlorhydrique de muqueuse stomacale de porc) est à cet effet plus avantageux que celui de liquides tryptiques.

E. LANBLING.

Études sur les diastases protéolytiques de quelques aliments végétaux ; H. ARON et P. KLEMPIN (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 163-184 ; 17.3.1908). — Ces recherches ont porté surtout sur la diastase protéolytique de l'avoine. Cette diastase, dont un extrait glycériné a pu être obtenu, attaque rapidement, mais ne dédouble qu'incomplètement les albumines de l'avoine. Le concours des ferments du tube digestif est donc indispensable pour une digestion complète, mais l'importance de cette diastase n'en reste pas moins grande, car on constate que l'avoine est digérée *in vitro* par le suc gastrique moins vite lorsqu'elle est cuite que lorsqu'elle est crue, c'est-à-dire lorsque sa diastase collabore à la digestion.

E. LANBLING.

L'utilisation des diverses formes de la chaux alimentaire en vue de sa fixation chez l'animal en voie de croissance ; H. ARON et K. FRESE (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 185-207 ; 17.3.1908). — Après avoir montré la faiblesse extrême des démonstrations relatives à l'utilisation digestive de diverses formes alimentaires de la chaux (chaux du lait cru et chaux du lait bouilli), les auteurs démontrent nettement les trois propositions suivantes : 1° L'organisme du chien en croissance peut emprunter la chaux dont il a besoin aussi aisément au lait qu'au phosphate tribasique de chaux ; 2° La stérilisation du lait est sans influence sur l'utilisation digestive et sur la fixation de la chaux ; 3° La quantité de chaux résorbée est de plus de 80 0/0 de la quantité ingérée. Pour ce qui regarde les conditions matérielles et la scrupuleuse organisation de cette série d'expériences, la lecture du mém. original est indispensable et des plus instructives.

E. LANBLING.

Sur la préparation de l'isoleucine à partir des produits de dédoublement des protéiques ; P. A. LEVENNE et W. A. JACOBS (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 231-232 ; 17.3.1908). — On hydrolyse de la caséine par SO^4H^2 à 33 0/0 et, après avoir éliminé cet acide, on évapore. Pour éliminer la tyrosine, il faut traiter par de l'eau bromée et enlever la combinaison bromée en agitant avec de l'alcool amylique. L'évaporation du liq. aqueux fait ensuite cristalliser le mélange de valine et des leucines. On ppte ces dernières par l'acétate de plomb et NH^3 , puis on fait les leucines cuivriques, lesquelles parfaitement desséchées, sont épuisées par de l'alcool méthylique absolu. Ce solvant dissout le sel de Cu de l'isoleucine et laisse insoluble celui de la leucine ordinaire. E. LAMBLING.

Sur l'origine de la cytosine produite pendant l'hydrolyse des acides nucléiques animaux ; P. A. LEVENNE et J. A. MANDEL (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 233-239 ; 17.3.1908). — Burian ayant soulevé l'hypothèse d'une formation secondaire de cytosine à partir des purines pendant l'hydrolyse des acides nucléiques, les auteurs ont fait une série d'essais dans cette direction, mais sans pouvoir constater avec certitude une telle origine pour la cytosine. E. LAMBLING.

CHIMIE ANALYTIQUE

Sur la détermination de la chaleur de combustion du charbon par la méthode de Parr ; S. W. PARR (*Zeit. angew. f. Chem.*, t. 21, p. 970-976 ; 5.1908). — On sait que cette méthode consiste à brûler le charbon au moyen de Na^2O^2 , additionné dans certains cas d'une petite quantité de ClO^3K (1 à 10) pour rendre la combustion complète. Elle donne des résultats exacts lorsqu'on effectue les corrections nécessaires et lorsqu'on a soin d'employer Na^2O^2 bien sec. — La chaleur de combustion de C et de H (H^2O liq.) est les 73/100 de la chaleur de réaction de C et de H sur Na^2O^2 . Les autres facteurs de correction peuvent se calculer d'après les bases suivantes : S, 0°,008 pour 1 0/0 S dans 0°,5 de substance ; cendres, 0°,001 pour 1 0/0 dans 0°,5 de substance ; eau, 0°,0033 pour 1 0/0 dans 0°,5 de substance ; ClO^3K , 0°,04 pour 0°,5 de ClO^3K ; fil d'allumage, 0°,008 pour 10 mmgr. de fil brûlé. P. CARRÉ.

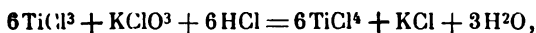
La détermination du phosphore dans l'étain phosphoreux ; W. GEMMELL et S. L. ARCHBUTT (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 427-428; 5.1908). — Les auteurs ont essayé d'analyser des étains phosphoreux par les méthodes de fusion avec S ou avec CNK; ils ont constaté qu'on pouvait retrouver dans les produits de ces fusions SiO_2 ou Al_2O_3 provenant des creusets et qu'il était difficile de séparer intégralement Sn. Ils préférèrent attaquer l'alliage par HCl au sein d'une atmosphère de CO_2 , P étant ainsi transformé en hydruure qu'on ramène à l'état de PO_4H^3 par son passage dans de l'eau de brome.

A. HÉBERT.

Sur le dosage de l'acide carbonique combiné dans l'eau ; G. LUNGE (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 833; 5.1908). — Réponse à H. Noll (voir *Bull.* (4), t. 4, p. 956). L'auteur fait remarquer que l'on se trouve très rarement en présence d'une quantité aussi grande de FeCO_3 que celle employée par Noll dans ses essais; il ajoute que sa méthode donne des résultats suffisamment exacts dans les cas usuels.

P. CARRÉ.

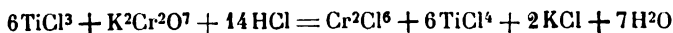
Détermination volumétrique des chlorates; E. KNECHT (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 434-435; 5.1908). — Le nouveau procédé consiste en principe à réduire les chlorates par le chlorure titanéux, d'après l'équation :



et à déterminer l'excès de ce chlorure titanéux par l'alun de fer en présence de CNSK (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3819; 1907).

A. HÉBERT.

Dosage volumétrique du fer et du chrome au moyen du chlorure titanéux ; S. B. JATAR (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 673-674; 7.1908). — Le chrome, amené à l'état de bichromate, peut être titré au moyen de TiCl^3 , d'après la réaction



en employant comme indicateur une solution diluée de FeSO_4 ou d'un autre sel ferreux pur, additionnée de quelques gouttes de CNSK et préparée fraîchement et avec de l'eau bouillie. Ce réactif ne doit plus donner de coloration en l'absence de bichromate. Quand on a affaire à un mélange de fer et de chrome, le composé est fondu avec NaOH ou avec un mélange de NaOH et de Na_2O_2 dans un creuset d'argent sur un bec Bunsen; après refroidis-

sement, la masse fondue est épuisée à l'eau et la solution est mise à bouillir pour enlever toute trace de H^2O^2 , puis acidulée avec SO^4H^2 dilué et chauffée de nouveau. On obtient ainsi un mélange de sel ferrique et de bichromate en solution dont on prend une partie aliquote pour le dosage. On titre au chlorure titaneux ; le volume total employé correspond au bichromate et au sel ferrique réunis. Une nouvelle prise d'essai est additionnée de H^2O^2 ; la sol. devient pourpre, par suite de formation de perchromate, puis tourne au vert indiquant ainsi que le bichromate est réduit à l'état de sel chromique ; on fait bouillir pour chasser l'excès de H^2O^2 , on laisse refroidir et on titre. Le volume de TiCl^3 employé correspond au fer seul. A. HÉBERT.

Recherches comparatives sur quelques procédés de dosage du glucose, fondés sur le pouvoir réducteur de ce corps ; T. KINOSHITA (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 208-230 ; 17.3.1908). — Dans une solution à 0.2 0/0 de glucose, les trois méthodes d'Allihn, de Knapp (sol. alcal. de cyanure de Hg) et de Pavy (modification de Kumagava et Suto ; dosage en milieu ammoniacal à l'abri de l'air) ont donné respectivement au maximum 0.2020, 0.2049 et 0.2112, et au minimum 0.1984, 0.2024 et 0.1988 0/0.

E. LAMBLING.

Sur la lévulosurie diabétique et sur la recherche qualitative du lévulose dans l'urine ; L. BORCHARDT (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 241-259 ; 23.4.1908). — Pour se mettre à l'abri des nombreuses causes d'erreur de la classique réaction de Selivanoff, l'auteur recherche le lévulose dans l'urine en pratiquant ainsi qu'il suit cette réaction. On fait bouillir un instant, dans un tube, volumes égaux d'urine et de HCl à 25 0/0 avec quelques parcelles de résorcine. Si le liquide se colore en rouge, on refroidit rapidement, on alcalinise par du carbonate de soude en nature et on agite avec de l'éther acétique. En présence de lévulose, cet éther se colore en jaune. Comme la présence *simultanée* de nitrites et d'indican fournit la même réaction, on doit éliminer, dans ce cas, les nitrites en faisant bouillir au préalable, pendant 1 min., l'urine acidifiée par l'ac. acétique. De grandes quantités d'indican et l'uroroséine doivent aussi être éliminées (voyez le mémoire). Après ingestion de santoline ou de rhubarbe, l'urine donne la même réaction. La réaction est encore sensible pour 0.05 0/0 de lévulose. A l'aide de ce procédé, l'auteur montre que, contrairement aux assertions de beaucoup d'auteurs, l'urine des diabétiques ne contient pas de lévulose.

E. LAMBLING.

Plusieurs notes sur la solution de Wijs; H. INGLE (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 314-315; 4.1908). — L'auteur répond à diverses critiques adressées à son procédé de détermination de l'indice d'iode par la solution de Wijs.

A. HÉBERT.

Sur la recherche du sulfonal dans le trional et le tétronal; E. GABUTTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 37 (II), p. 52-54; 4.5.1907). — La diff. de solub. dans l'éther est un bon moyen de sépar. du sulfonal de ses homologues (1 p. de sulfonal se dissout dans 133 p. éther; 1 p. de trional dans 15,5 p. et 1 p. de tétronal dans 9,8 p.). On dissoudra donc 0^{gr},5 de trional ou 1 gr. de tétronal dans 10 cc. d'éther, à froid. Le résidu sera examiné au microscope, et on prendra son P. F. pour identifier le sulfonal. L'examen microscopique permet en effet de distinguer ces trois composés : Le sulfonal crist. en groupements analogues à ceux du phosphate ammoniaco-magnésien, le trional en tables quadratiques et le tétronal en groupements d'aig. fines, rayonnées, formant des cercles à contours émarginés. On fera cet examen microscopique sur le résidu, dissous dans quelques gouttes d'éther.

V. AUGER.

Une réaction colorée de l'histidine; F. KNOOP (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 355; 5.1908). — Une solution d'histidine additionnée d'eau bromée se décolore d'abord, puis reste jaune après une nouvelle addition de brome. Si l'on chauffe à ce moment, le liquide devient rougeâtre, puis rouge vineux foncé, et finalement il se ppte des particules noires amorphes. Le liquide ne doit pas contenir d'alcalis libres. Avec 1 0/0 d'histidine, la réaction est forte; avec 1 0/00, elle est encore caractéristique.

E. LANBLING.

Sur une nouvelle méthode de dosage du ferment diastatique; J. WOHLGEMUTH (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 1-9; 17. 3.1908). — Cette méthode de dosage de l'amylase consiste à introduire dans une série de petits tubes des quantités décroissantes de la diastase, à ajouter chaque fois 5 cc. d'une solution d'amidon à 1 0/0 et à abandonner le tout dans un bain-marie à 40° pendant un temps déterminé (de 30 à 60 m.). Les tubes sont alors refroidis et reçoivent chacun 1 goutte d'une solution N/10 d'iode. Le tube précédant celui qui commence à manifester une teinte bleue est celui qui servira à mesurer la concentration en diastase, car il marque la limite entre les tubes ne contenant que de l'achroodextrine et de l'érythro-dextrine et ceux qui renferment un mélange

d'amidon et d'érythodextrine. La concentration en ferment est exprimée par le nombre de cc. de solution d'amidon à 1 0/0 que 1 cc. du liquide diastasique est capable de conduire jusqu'à la disparition complète d'amidon bleuisant par l'iode.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude du mécanisme de la réaction du gaïac, avec remarques sur les conclusions de cette étude ; C. E. CARLSON (*Zeit. phys. Ch.*, t. 55, p. 260-294 ; 23.4.1908). — Le point de départ de ce travail est la réaction suivante. Une solution de sublimé, additionnée de teinture de gaïac, puis, goutte à goutte, de potasse, se colore en bleu, mais le mélange de sublimé et de potasse ne colore pas le gaïac. On obtient le même résultat avec beaucoup d'autres hydroxydes métalliques, et, en général, là où de l'eau est en train de sortir d'une réaction. Par une série de considérations et d'expériences qui doivent être lues dans le mém. original, l'auteur s'efforce de démontrer que le bleuissement du gaïac est dû aux éléments de l'eau qui sont sur le point de reformer la molécule de ce corps.

E. LAMBLING.

CHIMIE INDUSTRIELLE

La poudre Berthold Schwartz ; F. M. FELDHAUS (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 639-640 ; 3.1908). — Il semble résulter des documents cités par l'auteur que la poudre Berthold Schwartz date de 1393.

P. CARRÉ.

La poudre Berthold Schwartz ; O. GUTTMANN (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 882 ; 5.1908). — L'auteur ne partage pas l'opinion de F. M. Feldhaus (voyez ci-dessus). Ses recherches bibliographiques montrent que Berthold Schwartz existait dans le premier quart du 14^e siècle, et que l'origine de la poudre date de 1242.

P. CARRÉ.

L'utilisation des chutes d'eau scandinaves ; F. KRULL (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 1141-1142 ; 5.1908).

Notes sur la production de la vapeur ; P. M. PRITCHARD (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 663-667 ; 7.1908). — Les facteurs les plus

importants de la production économique de la vapeur sont : le combustible, la méthode de chauffage, la forme de la chambre de combustion, le type du bouilleur et ses accessoires. L'auteur les étudie successivement.

A. HÉBERT.

Application de l'électrochimie à la chimie industrielle ; S. A. TUCKER (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 267-268; 3.1908).

Le mécanisme de la filtration ; E. HATSCHKE (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 538-544; 6.1908). — L'auteur étudie le mécanisme de la filtration à travers un septum constitué par une agglomération de particules sphériques ou cylindriques qui se touchent toutes. Il montre que le dépôt de la 1^{re} couche de particules en suspension dans le liquide à filtrer sur cette surface, produit un étranglement considérable de la surface de passage libre du septum. Suivant les dimensions des particules, on peut même arrêter presque complètement le flux du liquide, ce qui explique la pression considérable nécessaire pour filtrer certains précipités. La structure du dépôt solide sur la surface filtrante est déterminée en grande partie par le diamètre et la distribution des orifices du septum. Lorsque les particules du précipité ne sont pas sphériques, elles se distribuent de façon à offrir la moindre résistance au liquide. L'étude des processus de filtration devra donc se baser en grande partie sur l'examen microscopique des précipités les plus communs qu'on rencontre dans l'industrie chimique. La vitesse de l'écoulement à travers un système poreux, en fonction de la pression, est discutée par l'auteur qui la traduit par des courbes qui présentent une perte maxima corresp. à une pression caractéristique pour chaque système. — Le mémoire comporte des reproductions de photomicrographies des précipités les plus importants montrant leurs particules cristallines, amorphes ou agrégées ; l'effet produit par la méthode de précipitation sur la nature des précipités y est également montré.

A. HÉBERT.

La mesure de la vitesse de l'eau à travers les milieux filtrants ; W. CLIFFORD (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 658-661; 7.1908). — L'auteur rappelle la méthode qu'il a imaginée pour déterminer le temps de passage des liquides à travers des couches filtrantes (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 2, p. 1221; 1907) et signale un autre procédé consistant dans l'adduction d'une solution de NaCl sur le milieu filtrant sans interrompre l'écoulement du liquide à travers ce milieu. On prélève des échantillons du liquide filtré à intervalles

réguliers et on y détermine le chlore. Ce dernier chiffre indique les nombres relatifs de molécules de la solution de sel dans le liquide filtré à différentes périodes, d'où l'on déduit le temps moyen de passage de l'ensemble de la solution salée par le théorème du centre de gravité.

L'auteur compare les résultats de ces méthodes avec ceux fournis par le procédé par déplacement ; il a trouvé que le temps d'écoulement de l'eau à travers 8 pouces ($0^m,203$) de sable, additionnée en quantité de 934 gallons (1517 lit.) par yard carré ($0^m,8361$) et par jour, était de 32 min. par les méthodes qu'il avait préconisées, de $31\frac{9}{9}$ par le procédé par déplacement (le calcul indiquait $31\frac{6}{6}$).

A. HÉBERT.

Détermination des hautes températures dans les opérations industrielles ; F. W. SKIRROW (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 434 ; 5.1908). — L'auteur a imaginé une méthode pratique pour déterminer les hautes températures dans les opérations industrielles et permettant d'avertir les ouvriers si telle ou telle température limite est dépassée. Elle consiste en principe dans l'emploi d'un certain nombre de tubes de fer renfermant des substances de points de fusion connus et dont la fusion est indiquée par l'enfoncement d'une tige métallique.

A. HÉBERT.

Mesure de la température dans les essais industriels ; H. T. BARNES (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 661-663 ; 7.1908). — Revision des procédés et appareils destinés à cet usage en notant leurs avantages et leurs inconvénients.

A. HÉBERT.

Les dangers d'explosion du charbon ; M. DENNSTEDT et F. HASSLER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 1060-1064 ; 5.1908). — Afin de se rendre compte des dangers d'explosion d'un charbon, il est utile de savoir déterminer sa teneur en gaz combustibles (CH_4 et homologues). L'auteur trouve que les méthodes de E. von Meyer (*Journ. f. prakt. Chem.* (1), t. 5, p. 144-407, 1872) et de J. W. Thomas (*Bull.*, (2) t. 30, p. 162, 1878), qui font intervenir une température relativement élevée pour l'extraction des produits gazeux, ne répondent pas à la réalité. Il est préférable d'opérer à la température ordinaire ou au-dessous de 50° . Le charbon est broyé en vase clos, et les gaz dégagés sont envoyés dans un appareil à combustion pour être dosés. Les quantités de carbures (CH_4 ou C_2H_6) trouvées dans divers échantillons de charbons sont comprises entre 517 cc. (charbon de Westphalie) et 1680 cc. (char-

bon du Yorkshire) ; elles diminuent d'autant plus que le charbon est moins divisé ; elles varient également avec le degré d'humidité. Ces recherches montrent que la production d'un mélange explosif nécessite la présence d'une proportion assez élevée de charbon pulvérulent (jusqu'à 40 0/0 pour un charbon riche en gaz combustibles).

P. CARRÉ.

Sur les explosions et sur les constructions où se font les travaux explosifs ; O. GUTTMANN (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 669-673 ; 7.1908). — On a peu étudié les modifications à apporter dans les constructions des ateliers dans lesquels on fabrique ou enferme des produits explosifs en Angleterre, depuis l'« Explosive Act » de 1875. Divers essais ont été tentés ; le plus répandu a consisté à construire de légers bâtiments en bois et à les entourer de remparts en terre, ces bâtiments étant espacés suffisamment pour prévenir l'explosion et la destruction de la totalité des constructions, en cas d'accident. L'effet d'une explosion, notamment avec les puissants explosifs modernes, se manifeste de diverses façons et se traduit d'une manière plus ou moins curieuse. En dehors de la projection de pièces lourdes et brûlantes et de débris, il faut tenir compte de l'ébranlement du terrain. Ces phénomènes peuvent causer des désastres par pénétration ou par inflammation des autres bâtiments et par affaissement et destruction de ces mêmes bâtiments. Aussi l'auteur propose-t-il de faire les constructions des usines de produits explosifs en ciment armé (ferro-concrete) et de les garnir de sable de rivière. Constituant ainsi une masse solide, elles résistent à l'affaissement et au feu et l'explosion détermine une pulvérisation telle que les particules ne peuvent être projetées à une grande distance. Pour éviter que les pièces lourdes de machinerie défoncent le toit, celui-ci peut être composé d'une double paroi de ciment armé garnie de sable qui amortit et répartit le choc. Le mémoire de l'auteur est illustré par des schémas et des dessins représentant les effets produits par un certain nombre d'explosions sur des bâtiments industriels.

A. HÉBERT.

Le rôle du chimiste dans les industries du cuivre et de ses alliages ; E. A. LEWIS (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 479-482 ; 5.1908).

La fabrication du ferrochrome au four électrique ; R. CALBERLA (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 549 ; 6.1908). — L'auteur a effectué une série d'expériences en vue de produire des ferrochromes au

four électrique en partant de Cr_2O_3 pur et de fer ou de magnétite, et en cherchant à réduire le pourcentage en carbone au minimum et à augmenter celui en Cr au maximum. Les meilleurs résultats étaient obtenus en employant, comme lit de fusion, du spath fluor additionné de chromite, la fusion étant maintenue pendant une demi-heure ; un temps plus long augmenterait l'effet affinant, mais diminuerait les proportions de Cr combiné. Les pertes de Cr dans toutes ces expériences étaient très grandes. L'auteur conclut qu'il est impossible, dans les conditions observées, d'éliminer entièrement le carbone.

A. HÉBERT.

Le traitement thermique du métal Muntz (2^e partie : **G. D. BENGOUGH** et **O. F. HUDSON** (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 654-658 ; 7.1908. — (Voir *Bull. Soc. chim.* (4), t. 4, p. 810 ; 1908). Les essais d'allongement effectués, après le recuit à différentes températures, sur le métal Muntz, avec la machine à pendule d'Izod, ne donnent pas de différences suffisantes pour en tirer des résultats pratiques. Les chiffres suivants ont été obtenus dans les essais mécaniques.

TYPE.	Températures limites approximatives de recuit.	Effort maximum en tonnes par pouce carré (6 ^m 2,45).	Elongation p. 100 sur 2 pouces (0 ^m ,0508).
Laminé.....	0-500°	31-27,5	laminé dur 37-50 — mou 47-65
(Island).....	500-575	laminé dur 26-24 — mou 26-21	52-60 55-65
(Netwock)...	575-790	laminé dur 23,5-22,5 — mou ?	50-57 65-72
Fondu.....	790-895	laminé dur 23,5-22,5 — mou 21-20	17-44 ?-72

Les auteurs concluent que le métal Muntz, tel qu'il se présente sur le marché, est dans un état métastable ; bien qu'à la température ordinaire, la vitesse de réaction soit infiniment lente, celle-ci augmente considérablement, avec la vitesse de cristallisation, dès que la température s'élève. Pour livrer ce métal dans les meilleures conditions physiques, il faut surveiller soigneusement la dernière période de son refroidissement.

A. HÉBERT.

Sur certains dépôts de sels de fer ; J. T. CONROY (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 367-368 ; 4.1908). — L'auteur a étudié divers dépôts de fer qui se forment dans certaines conditions. L'un d'eux consiste

en cristaux vert pâle trouvés au fond de cristallisoirs et formés de sulfate ferreux à 5 H²O; un second, trouvé dans le surchauffeur d'un décomposeur Deacon, est constitué par du chlorure ferreux; enfin, dans les tuyaux et au fond d'un condenseur Deacon, on a recueilli de l'hexachlorobenzène, C⁶Cl⁶, provenant vraisemblablement de l'action du chlore sur les matières goudronneuses.

A. HÉBERT.

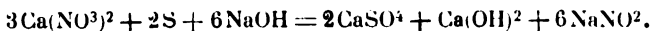
La fabrication du nitrite de sodium; G. T. MORGAN (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 483-485; 5.1908). — L'auteur passe en revue les divers procédés employés pour fabriquer NO²Na. Parlant d'abord de la production en partant du nitrate de sodium, il rappelle sa décomposition thermique, d'ordre peu pratique par suite de la décomposition presque simultanée du nitrite en oxyde; sa réduction par les métaux, notamment par Pb, par les sulfures ou les sultites métalliques. Vient ensuite la production des nitrites en partant des vapeurs nitreuses; enfin des expériences ont été effectuées pour obtenir NO²Na en partant de Ca(NO³)² qu'on réduirait par le sulfure et le sultite de Na :



ou en combinant les deux procédés :



On peut encore remplacer ce mélange par celui de S et de NaOH :



La chaux ainsi mise en liberté pourrait être précipitée par SO⁴H² ou par CO².

A. HÉBERT.

Sur l'histoire de la tourie de Cellarius ; T. MEYER (*Zeu. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 1069-1070; 5.1908). — Le récent article de Cellarius (*Bull.* (4), t. 4, p. 628, 1908) engage l'auteur à rappeler que les appareils de condensation de HCl, souvent appelés « touries de Cellarius » ne furent pas inventés par Cellarius qui ne fit que les modifier.

P. CARRÉ.

Sur le dédoublement des fonctions du Glover ; M. NEUMANN (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 880-882 : 5.1908). — L'auteur discute les avantages qui, d'après Schmiedl (*Bull.* (4), t. 4, p. 628, 1908) résultent du dédoublement des fonctions du Glover : il trouve que ces avantages ne compensent pas suffisamment la dépense supplémentaire qui en résulte.

P. CARRÉ.

Sur le partage des fonctions du Glover ; H. PETERSEN (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 1235-1236 ; 6.1908). — L'auteur rappelle le but qu'il s'est proposé d'atteindre en donnant aux tours de Glover et de Gay-Lussac la forme d'un cylindre double, ce but ayant été interprété inexactement dans différentes publications. Un pareil dispositif, permet de séparer les fonctions du Glover et surtout de récupérer une plus grande proportion de produits nitreux, et par conséquent de réaliser une production intensive de SO^4H^2 dans les chambres.

P. CARRÉ.

Sur plusieurs appareils de l'industrie chimique moderne ; O. GUTTMANN (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 667-669 ; 7.1908). — Après diverses considérations économiques générales sur la nécessité d'une production élevée en SO^4H^2 par unité de volume dans les chambres de plomb, par suite de la concurrence des procédés de contact, l'auteur montre combien le rendement des chambres est amélioré quand on augmente leur hauteur proportionnellement à leur longueur. Les chambres sont construites actuellement aux dimensions de 14 m. de côté et de 24 m. de hauteur, donnant une capacité d'environ 5.046 mc. L'auteur indique aussi une nouvelle méthode de suspension de ces chambres au toit au moyen de tiges verticales et de courroies. Les tours de Glover en lave de Volvic sont construites par sections retenues ensemble par des crochets en fer recouverts de plomb. L'auteur décrit ensuite une cornue à NO^3H correspondant au traitement de 5 tonnes de NO^3Na ; certaines de ces cornues correspondent à 10 tonnes, c'est-à-dire à une quantité 50 fois supérieure à celle mise en œuvre il y a 30 ans. On trouve ensuite la description d'un grand four pour la fabrication du charbon de bois et sa comparaison avec les appareils primitifs. Ce four est capable de traiter 200 mc. de bois par charge en donnant 46.000 lit. de distillat et 400.000 mc. de gaz combustibles qui suffisent, non seulement pour le chauffage du four, mais aussi pour la totalité de l'usine.

A. HÉBERT.

Extraction de la potasse des roches feldspathiques ; A. S. CUSHMANNET et P. HUBBARD (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 779-797 ; 5.1908). — Ce problème est considéré depuis longtemps comme le plus important et le plus difficile des problèmes de la chimie industrielle ; les auteurs ont abordé la question et donnent les conclusions suivantes.

L'eau dissout la potasse dans les feldspaths finement broyés, et l'addition de certaines substances (sels d'ammonium, chaux, gypse) augmente cet effet. Il est possible de compléter l'extraction de la potasse par une méthode électrolytique avec ou sans addition d'acide fluorhydrique ; mais à cause de son prix, cette méthode ne serait pas industrielle.

La vitesse de décomposition des minéraux est d'autant plus grande qu'ils sont réduits en poudre plus fine.

De nombreuses méthodes de fusion pourraient être employées comme procédés d'attaque ; l'attaque par la potasse et ses composés présente quelque intérêt à cause des produits obtenus au cours de la réaction. L'emploi de l'acide fluorhydrique pourrait devenir possible.

O. BOUDOUARD.

La fabrication de la lithine à partir de la lépidolite ; J. SCHIEFFELIN et T. W. CAPPON (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 549-550 ; 6.1908). — Le minerai présentait la composition suivante : Li_2O 0/0, 4.75 ; Al_2O_3 , 23.5 à 24.5 ; K_2O , 12.5 ; SiO_2 , 51.0 ; F, 2 à 4 ; Fe et Mn, traces.

La méthode suivante a permis d'obtenir industriellement 97 à 99 0/0 de rendement : La lépidolite est attaquée par 110 0/0 de son poids de SO_4H^2 à 66° B, et chauffée dans un four, à 120°, pendant 3 heures ; la température est ensuite élevée progressivement à 340°. Le succès de cette opération dépend de la pulvérisation fine et bien régulière du minerai et de la conduite du four. La décomposition atteint 94 0/0 en moyenne. Par addition de K_2SO_4 , l'alumine passe à l'état d'alun dont la moitié se précipite. Pour enlever le reste, on ajoute $\text{Al}^3(\text{OH})^6$ fraîchement précipité et on fait bouillir, ce qui détermine la précipitation d'un alun basique ou alunite, de composition approximative K_2SO_4 , $3\text{Al}_2\text{O}_3$, 3SO_3 , $6\text{H}_2\text{O}$, tout en laissant Li_2SO_4 en solution. On traite par la chaux ou par CaCO_3 ; Ca est éliminé ensuite par addition de NH_3 et d'ac. oxalique à la solution ; on ajoute d'abord au tiers de la solution de Li_2SO_4 la quant. de K_2CO_3 nécessaire pour précipiter la totalité de Li ; on fait chauffer en agitant et on ajoute le reste de la solution lithinifère. Li_2CO_3 précipité est recueilli, lavé, centrifugé et séché.

Les nombres suivants représentent le bilan des opérations pendant quatre semaines.

<i>Dépenses :</i>		Acide oxalique.....	40
		Ammoniaque.....	45
Mineral.....	2670 ^{kg}	<i>Produits :</i>	
Acide sulfurique.....	2950	Alun en poudre.....	2230
Carbonate de potassium..	600	Carbonate de lithium....	190
Craie.....	455		

Travail de 5 hommes pendant 4 semaines.

A. HÉBERT.

Sur la micrographie des ciments ; E. STERN (*D. ch. G.*, t. 41, p. 1742-1745 ; 23.5.1908). — Voir aussi Le Chatelier (*Ann. des Mines*, 1887, t. 2, p. 345) et Törnebohm (*Ueber die Petrographie des Portlandzementes*, Stockholm, 1897). L'auteur a étudié les ciments, à la façon des métaux et alliages, par examen microscopique en lumière réfléchie, d'une facette plane taillée ; il s'aide au besoin de réactifs d'attaque, tels que l'ac. chlorhydrique en solution alcoolique, la teinture d'iode ou encore l'ac. fluorhydrique à 25 0/0. Il est amené à distinguer dans la masse des ciments durcis deux parties, l'une A formée de grains de ciment inaltérés, et l'autre B se formant par action progressive de l'eau sur la surface des grains de A ; c'est elle qui amène la liaison de ceux-ci entre eux. Ce travail sera, du reste, publié *in extenso* dans les *Mittheil. aus d. kgl. Materialprüfungsamt*.

L. BOURGEOIS.

Hygromètre pour déterminer la température minima du gaz dans les conduites principales ; C. C. TUTWILER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 582-587 ; 4.1908). — Il importe de donner au consommateur un gaz d'éclairage dont le pouvoir éclairant soit constant à toute époque de l'année ; la perte de pouvoir éclairant étant due à la condensation de l'eau et des hydrocarbures produite par l'abaissement de température dans les conduites, le problème qui se pose est le suivant : déterminer la température minima à laquelle peut descendre le gaz après sa sortie de l'usine, et connaissant cette température, augmenter ou diminuer le pouvoir éclairant du gaz initial pour que ce pouvoir éclairant soit conforme à celui du gaz devant être fourni au consommateur.

L'emploi d'un thermomètre ordinaire est impossible ; l'auteur préconise l'usage d'un hygromètre à condensation genre Regnault qui a donné de bons résultats à la Compagnie du gaz de Philadelphie.

O. BOUDOUARD.

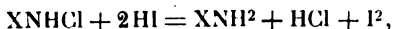
Gaz « Blau » ; nouveau gaz pour l'éclairage, le chauffage et la force motrice ; W. HALLOCK (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 550-551 ; 6.1908). — L'auteur préconise pour ces emplois l'usage de gaz comprimé formé d'hydrocarbures facilement liquéfiables par compression : propane, butane, isobutane, pentanes, propylène, butylène, etc., tenant en dissolution de grandes quantités de gaz combustibles permanents : H, CH⁴, etc. Mais il faut éviter que les gaz permanents se dégagent d'abord intégralement, ce qui changerait la composition du gaz. En opérant sous pression, les gaz qui se dégagent entraînent avec eux une proportion constante de vapeurs. Dans la préparation de ces gaz, la distillation de la houille doit être conduite à basse température, 600° à 700°, de façon à produire une grande quantité de gaz facilement liquéfiables avec une petite proportion de gaz permanents. Le produit obtenu peut être alors purifié par les méthodes habituelles et vendu pour l'éclairage par incandescence dans des cylindres d'acier de 500 gr. à 25 kilos. La densité du gaz est de 1.105 ; celle du liquide 0.59. Un kilo de ce combustible dégage 12.318 calories ; 1.000 litres dégagent 15.349 calories.

A. HÉBERT.

Analyse et chimie des corps gras pendant l'année 1907 ; W. FAHRION (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 1125-1134, 1219-1228 ; 6.1908). — Résumé des travaux parus sur la question ; les mémoires cités seront analysés au bulletin.

P. CARRÉ.

La formation de chloramine aux dépens des protéines et ses applications techniques ; C. F. CROSS, E. J. BEVAN et J. F. BRIGGS (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 260-265 ; 8.1908). — La monochloramine NH²Cl est formée par action de NH³ sur Cl, ou mieux par action de NH³ sur les hypochlorites (F. Raschig, *D. ch. G.*, t. 40, p. 4586 ; 1907). Avec une seconde molécule, il se fait de l'hydrazine NH²Cl + NH³ = NH².NH².HCl et cette réaction typique a été étendue aux amines aromatiques (F. Raschig, *Zeit. angew. Chem.*, t. 20, p. 2065 ; 1907). Les auteurs ont constaté que les groupes aminés des colloïdes azotés ou protéines réagissent d'une façon similaire en formant des chloramines caractéristiques relativement stables. Le chlore combiné réagit avec l'acide iodhydrique de la manière suivante :



et par suite les méthodes iodométriques volumétriques sont applicables pour doser ces chloramines. La gélatine hydratée donne

des nombres constants et maxima par réaction avec l'halogène pur, fixant 9 0/0 de son poids de Cl à l'état sec de chloramine, ce qui équivaut à 16 0/0 de chlore actif. On peut tirer de ce fait une méthode simplifiée de dosage de la gélatine. La chloramine de la gélatine, lavée, déshydratée et séchée a été conservée dix semaines sans perte de chlore actif.

Les tissus de lin réagissent pour former des chloramines dans les liqueurs d'hypochlorite de blanchiment; après passage à l'hypochlorite, aucun lavage ne peut avec certitude débarrasser les tissus de lin du chlore actif. Ce chlore fixé est proportionnel à l'azote contenu dans le lin suivant les états successifs de purification de la matière; fixé ainsi à l'état de chloramines, il résiste aux acides et aux lavages.

Les liqueurs de blanchiment ayant servi à traiter des étoffes de lin peuvent contenir une forme de chloramine chlorée dissoute, qui est non seulement dépourvue d'action blanchissante, mais qui peut affaiblir l'action du bain de blanchiment. Ces résultats sont d'une importance fondamentale dans l'industrie du blanchiment des textiles. La réaction des chloramines peut être aussi utilisée dans les recherches histologiques pour étudier la localisation des protéines et des composés aminés. Les colloïdes azotés, en réagissant pour former des chloramines, semblent conserver leur caractère colloïdal et les résultats de ces recherches paraissent devoir contribuer à la solution des problèmes concernant l'état colloïdal, notamment ceux de la teinture et de l'action photographique.

A. HÉBERT.

Étude des changements ayant lieu dans l'alcool conservé dans le bois; C. A. CRAMPTON et L. M. TOLMAN (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 98-136; 1.1908). — Le mémoire contient de nombreux tableaux de résultats numériques qui conduisent les auteurs aux conclusions suivantes.

Dans les alcools bien vieillis, il existe entre les acides, les éthers, la couleur et les matières solides des relations importantes qui distinguent ces produits des mélanges artificiels et des jeunes alcools. La quantité d'alcools supérieurs augmente dans un alcool vieilli, en proportion de la concentration seulement. Les acides et les éthers atteignent un état d'équilibre qui se maintient après trois ou quatre ans.

L'arome caractéristique des alcools américains provient presque entièrement des récipients dans lesquels ils sont conservés. Les alcools de grain contiennent une plus grande quantité de solides,

d'éthers, etc., que ceux de Bourbon; ceci est expliqué par le fait que des magasins chauffés sont presque universellement employés pour le vieillissement des alcools de grain, ce qui n'a pas lieu pour les alcools de Bourbon.

L'amélioration de goût des alcools conservés dans des bois spéciaux après la quatrième année est due surtout à la concentration. L'apparence huileuse d'un alcool vieilli provient de la nature spéciale des bois; cet état n'apparaît presque pas dans l'alcool conservé dans le bois ordinaire.

Le corps d'un alcool est surtout dû aux matières solides provenant du bois.

O. BOUDOUARD.

La fabrication du lévulose chimiquement pur; S. STEIN (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 1064-1066; 5.1908). — Le meilleur procédé pour fabriquer le lévulose chimiquement pur consiste à hydrolyser l'inuline. Celle-ci se retire pratiquement des rhizomes du dahlia qui en renferment de 9,2 à 13,4 0/0, ou des racines de chicorée dont la teneur en inuline est de 7,5 à 11,3 0/0. Le lévulose peut être utilisé en médecine comme aliment, pour les diabétiques, les tuberculeux et les nourrissons, contre l'hyperacidité de l'estomac; il peut aussi remplacer le sucre et le glucose dans leurs applications industrielles.

P. CARRÉ.

Nouvelles constantes de la cellulose; W. VIEWEG (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 865-867; 5.1908). — L'auteur propose d'ajouter aux constantes, qui servent ordinairement à définir une cellulose: le *degré de mercerisation*, indiqué par la quantité de soude que retient la cellulose quand on l'agite 1/2 heure avec une lessive de soude à 2 0/0 (avec une lessive de soude plus conc. la proportion de NaOH combinée dépend de la température), et le *pouvoir réducteur*, qui se mesure au moyen de la liqueur de Fehling.

P. CARRÉ.

Nos papiers modernes, leur préparation et leur essai; C. FRITZSCHE (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 1134-1140; 5.1908).

Action du peroxyde d'azote sur la farine de blé; F. J. ALWAY et R. M. PINCKNEY (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 81-85; 1.1908). — La couleur jaune des farines est due à une très petite quantité d'une substance colorée contenue dans la graisse; si l'on enlève cette graisse, les farines deviennent blanches. L'exposition au soleil ou le traitement par NO^2 transforme le composé coloré

en un ou plusieurs composés incolores. A l'état libre ou en solution, la graisse extraite des farines blanchies est pratiquement incolore. Les farines surblanchies ont une couleur variant du jaune au brun jaunâtre; la graisse qui en est extraite est également colorée. Le blanchiment par NO^3 n'augmente pas l'acidité des farines; il n'en est pas de même si la farine est surblanchie.

Le pain fait avec des farines blanchies est identique au pain fait avec des farines ordinaires, quant au poids, à la légèreté, à la texture, à l'odeur, au goût; il est cependant plus blanc que si l'on emploie des farines très colorées. Les farines blanchies donnent un pain contenant des nitrites ou n'en contenant pas; dans tous les cas, la quantité de nitrites dans le pain est beaucoup plus petite que dans la farine.

Les contradictions trouvées jusqu'ici dans les résultats obtenus par l'action de NO^3 doivent être attribuées à ce que certaines farines étudiées ont été surblanchies.

O. BOUDOUARD.

Sur la valeur du cacao ; F. TSCHAPLOWITZ (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 1070-1073; 5. 1908). — Au cours de ses recherches calorimétriques sur le cacao, Langbein (*Bull.* (4), t. 4, p. 619, 1908) interprète inexactement les travaux de Tschaplowitz sur le même sujet. Après avoir discuté les conclusions de Langbein, Tschaplowitz montre que le dégraissage d'un cacao diminue à 3 fois sa valeur marchande et sa valeur comme aliment.

P. CARRÉ.

Détermination des dimensions des grains de la poudre de cacao ; E. HOPPE (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 1140-1141; 5. 1908). — Les mesures effectuées sur différentes sortes de cacao ont donné les résultats suivants : Longueur : 10,4 à 38,1 μ ; largeur, 8,8 à 20,1 μ ; épaisseur, 2,2 à 4 μ .

P. CARRÉ.

Sur le développement du contrôle des matières alimentaires dans l'empire allemand ; A. BEHRE (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 1229-1235; 6. 1908).

Propriétés des mélanges d'acides azotique et sulfurique employés pour la nitration de la cellulose ; A. V. SAPOJNIKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 662-665; Proc.-verb. des séances; 1906, fasc. 4). — L'auteur a fait une étude systématique de la nitration de la cellulose par les divers mélanges de NO^3H de dens. 1,52, 1,48 et 1,40, avec diverses proport. de SO^4H^2 de dens.

1,84 Il employait l'ouate ordinaire et, après l'opération, il dosait la quant. de N contenue dans la nitrocellulose produite.

L'ac. nitrique pur de dens. 1,52 (98 0/0 de NO_3H) donne une nitrocellulose contenant 12,06 0/0 de N et sol. dans le mél. d'alcool et d'éther; l'addition de 10 0/0 de SO^4H^2 donne un produit contenant 13,35 0/0 de N, insol. dans l'alcool étheré. On obtient toujours la même substance avec des mélanges contenant de 10 à 70 0/0 de SO^4H^2 ; avec des mél. plus riches en SO^4H^2 , la proport. de N diminue; dans un mél. à 90 0/0 de SO^4H^2 , la cellulose se dissout sans résidu. L'ac. nitrique de dens. 1,48 donne une nitrocellulose ne contenant que 9 0/0 de N; l'addition de SO^4H^2 augmente la nitration, et avec 30 0/0 de SO^4H^2 , le produit contient 13,13 0/0 de N. — L'acide de dens. 1,4 donne une nitrocellulose peu homogène et peu nitrée (1,46 0/0 de N); en ajoutant 60 0/0 de SO^4H^2 , on obtient une pyroxyline contenant 13,17 0/0 de N (insol. dans le mél. éthéro-alcoolique).

Le degré de nitration est en relation avec la tension de vapeur du mélange nitro-sulfurique; il est d'autant plus grand que cette tension est plus forte. Quant à l'influence de la température, elle a été étudiée entre -18° et $+40^\circ$ pour le mél. de 2 p. d'ac. nitrique de dens. 1,48 et de 3 p. de SO^4H^2 ; elle s'est montrée nulle.

A. CORVISY.

Préparation et emploi du chlorure stannique anhydre dans la teinture de la soie; E. A. SPERRY (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 312-314; 4.1903). — L'auteur donne la description et le dessin d'un appareil destiné à la préparation du chlorure stannique; il consiste en principe à faire réagir du chlore gazeux sur de l'étain et permet d'obtenir un produit très pur et anhydre, ce qui donne aux tissus plus de lustre et assure une teinture plus uniforme.

A. HÉBERT.

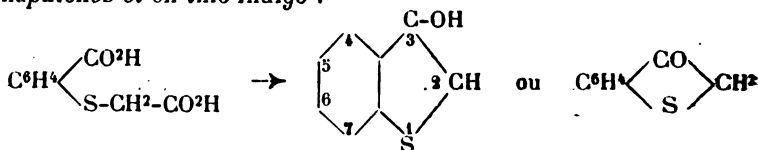
Action de la lumière solaire sur les peintures et vernis; M. TOCH (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 311-312; 4.1908). — Quand une feuille de métal ou de bois est recouverte d'une couche de peinture au bitume ou à l'asphalte et exposée à la lumière solaire et à l'air, la couche est rapidement décomposée; après une période de vingt jours, on trouve du carbone déposé à l'état libre. Il en est de même des peintures à l'asphalte sur ciment armé.

A. HÉBERT.

Sur le rouge de thio-indigo; J. ROSENBERG (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 961-970; 5.1908). — 1° *Matières premières.* —

L'ac. *o*-carboxy-phénylthioglycolique, $C^6H^4(CO^2H)(S-CH^2-CO^2H)_2$, se prépare en cond. CH^3ClCO^2H avec : 1° l'ac. thiosalicylique (*D. R. P.*, 34 994 ; *Br. Angl.*, 227 36 ; *Br. Fr.*, 359398, 1905) ; 2° avec le produit de l'action des polysulfures alcalins sur l'ac. *o*-diazobenzoïque (*D. R. P.*, 181658 ; *Br. Angl.*, 11174, 1906 ; *Br. Fr.*, 36612), le brev. angl., 6930, 1907 remplace les polysulfures par un monosulfure, mais le rend. paraît moins bon ; 3° avec le produit de la réaction du diazo de l'ac. anthranilique sur un xanthogénate. — L'ac. thiosalicylique s'obtient : par réd., en sol. alcaline, du produit de l'action des polysulfures alcalins sur le diazo. de l'ac. anthranilique. (Demande de brev. allem., K., 32070 IV/12, 1906 ; *Br. Fr.*, 366612, *Br. Angl.*, 11174, 1906) ; par action des sulfures alcalins sur l'ac. *o*-chlorobenzoïque, en présence de poudre de Cu (*D. R. P.*, 189200, 193200). — Les ac. arylthioglycoliques s'obtiennent en condensant l'ac. thioglycolique avec les sels de diazoïques (*D. R. P.*, 194040 ; demandes d'additions, K. 30153 et 30451 ; *Br. Fr.*, 359398 ; *Br. Angl.*, 22736, 1905), ou encore avec les dér. halogénés dont l'halogène est rendu mobile par le voisinage de groupements NO^2 (demande de brev. allem., K. 31030, IV/12).

2° Transformation des acides arylthioglycoliques en oxythionaphènes et en thio-indigo :

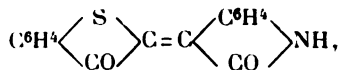


— La transformation des ac. arylthioglycoliques en oxythionaphènes se fait : par fusion avec un alcali aqueux (*D. R. P.*, 192075 ; *Br. Fr.*, 359398 ; *Br. Angl.*, 22736, 1905 ; *Br. Am.*, 850827), ou mieux avec NaOH au-dessus de 120° (*D. R. P.*, 196016. dem. d'addition, K. 33057 ; *Br. Fr.*, 359398 ; *Br. Angl.*, 16907, 1906) ; par l'action de la chaleur (*D. R. P.*, 188702 ; *Br. Fr.*, 359398 ; *Br. Angl.*, 16100, 1906) ; par l'action des ac. ou de l'anhyd. acétique (*Br. Fr.*, 359398 ; *Br. Angl.*, 16101, 1906 ; *Br. Am.*, 850827 ; demande de br. allem., K. 30151, IV, 12). — L'oxythionaphène s'obtient aussi à partir de l'aniline ; celle-ci, chauffée avec S, fournit un mélange d'*o*- et de *p*-dithioaniline ($C^6H^4NH^2-S$)₂, que l'on sépare en profitant de la faible solubilité du chlorhydrate du dérivé ortho ; la réduction de ce dernier donne l'*o*-aminothiophénol qui est successivement transformé en ac. *o*-aminophénylthioglycolique, ac. *o*-cyanophénylthioglycolique, ac. aminothiophénol.

carbonique, amino-3-thionaphtène et oxythionaphtène (*D. R. P.*, 184496, 190291, 190674; *Br. Fr.*, 366611; *Br. Angl.*, 11173, 1906). — L'oxydation de l'oxythionaphtène en thio-indigo fait l'objet des brevets (*D. R. P.*, 194237; *Br. Angl.*, 22736 et 22316, 1903; *Br. Fr.*, 359398; *Br. Am.*, 819348); oxydation par S (*Brev. d'addition allem.*, 194254; *Br. Fr.*, 367772; *Br. Angl.*, 14057, 1906). La transformation directe des ac. *o*-carboxyarylthioglycoliques en thio-indigo peut se faire par fusion avec les carbures nitrés (*D. R. P.*, 187586, 188702, 194237; *Br. Fr.*, 362876; *Br. Angl.*, 4687; *Br. Am.*, 831844), avec S (dem. de br. allem. B., 43545, IV, 22; *Br. Fr.*, 368775; *Br. Angl.*, 17558, 1906) et avec un bisulfite alcalin à température élevée (dem. de br. allem., F. 22272, IV, 22; *Br. Angl.*, 29765, 1906; *Br. Am.*, 868295). Le thio-indigo se prépare aussi : par fusion de l'acide oxythionaphtène-carbonique avec $S^2O^3Na^2$ (dem. de br. allem., F. 22299 et 22300; *Br. Angl.*, 1593 et 1594, 1907); par dissolution de l'oxythionaphtène dans SO^4H^2 concentré et contact prolongé (dem. de br. allem., B. 44988 *Br. Angl.*, 4592, 1907; *Br. d'addit.*, 7328 au *Br. Fr.*, 373513); par action de SO^4H^2 sur l'ac. méthylthiosalicylique, $C^6H^4(SCH^3)(CO^2H)$, (*D. R. P.*, 191112, *Br. Angl.*, 1592, 1907); par action de Al^3Cl^6 sur les chlorures des ac. arylthioglycoliques (dem. de br. allem., B. 43093; *Br. Fr.*, 367431; *Br. Angl.*, 14191, 1906); par action des dér. halogénés-2 de l'oxythionaphtène sur l'oxythionaphtène (dem. de br. allem., B. 44503; *Br. Fr.*, 374287; *Br. Angl.*, 28240, 1906), ou avec le dicétodihydrothionaphtène (dem. de br. allem., B. 44324, IV/22; *Br. Fr.*, 374287; *Br. Angl.*, 10541, 1907); préparation du dicétodihydrothionaphtène (dem. de br. allem., B. 44015, IV/12; *Br. Fr.*, 374287). — La fusion alcaline, à 180°, du produit de cond. de l'ac. thiosalicylique avec CH^3O ou CCl^3-CHO fournit le leucothio-indigo (dem. de br. allem., B. 43209 et 43607; *D. R. P.*, 190477; *Br. Fr.*, 367709 et brev. d'addit. à ce dernier, 6584, 7561; *Br. Fr.*, 367739; *Br. Angl.*, 14192, 14507, 17559, 1906). — Transformation des éthers $Ar-S-CH^3CO^2R$ en thio-indigo par P^2O^5 , SO^4H^2 , $ZnCl^2$, Al^3Cl^6 , SO^4NaH (*Br. Angl.*, 28578, 1906; *Br. Fr.*, 373513).

3° *Homologues et produits de substitution du thio-indigo.* — Condensation des dér. *p*-disubstitués de l'ac. phénylthioglycolique (dem. de br. allem., K. 31163 et 32593). — La condensation des homologues de l'ac. phénylthioglycolique par SO^4H^2 a fourni : le *diméthyl-5.5-thio-indigo* rouge violet, le *tétraméthyl-5.5.7.7-thio-indigo* bleu violet, le *diméthyl-5.5-dichloro-7.7-thio-indigo*

rouge violet (*Br. Am.*, 877748), le *diméthyl-6.6-thio-indigo*, rouge alizarine, le *diméthyl-5.5-thio-indigo*, violet (*Br. Am.*, 868295), le *tétraméthyl-4.4.6.6-thio-indigo*, qui teint le coton en rouge alizarine (*Br. Angl.*, 2592, 1907). — *Dérivés halogénés* du thio-indigo, en général violets (*Br. Fr.*, 372627 ; *Br. Am.*, 848354, 868295, 867679 ; dem. de br. allem., C. 14855). — Dérivés de la forme $(\text{RO}-\text{C}^6\text{H}^4\langle\text{CO}\rangle\text{S}\rangle\text{C}=\text{C})_2$ ou (R. S.....), jaune rougeâtre dans le 1^{er} cas, rouge alizariné dans le 2^e (*D. R. P.*, 867305 et 867306 ; *Br. Angl.*, 1472, 1907). — Le *diamino-6.6-thio-indigo* donne des nuances brunes (*Br. Am.*, 872085) ; le *diamino-5.5-thio-indigo* donne des nuances brun verdâtre (*Br. Am.*, 872086). — *Chloro- et bromo-aminothio-indigo* (dem. de br. allem., F. 23002 et 23033). — *Naphtalènethio-indigo* ($\text{C}^{10}\text{H}^6\langle\text{CO}\rangle\text{S}\rangle\text{C}=\text{C})_2$ brun (*Br. Fr.*, 377540). — *L'écarlate thio-indigo*



stable en cuve, résulte de la condensation de l'oxythionaphtène avec l'isatine (*D. R. P.*, 182260 ; *Br. Fr.*, 366875 ; *Br. Angl.*, 17162, 1906 ; *Br. Am.*, 874649 ; *D. R. P.*, d'addition, 182261 ; demand. de br. allem., G. 22907 ; C. 23001 ; br. d'addition, 7342 et 7345 au br. fr., 362876 ; *Br. Angl.*, 10405, 1906 ; *Br. Am.*, 841003). On obtient un produit analogue en remplaçant l'isatine par l'acénaphthènequinone (dem. de br. allem., B. 45202 et 46770). — La cond. des dérivés α . substitués de l'isatine avec l'oxythionaphtène fournit des colorants dont la nuance varie du bleu au violet (*D. R. P.*, 190292, 190293, 193150 ; dem. de br. allem., G., 24999 ; *Br. Fr.*, 375459 ; *Br. Angl.*, 11760 ; *Br. Am.*, 863309). — Halogénéation des colorants du groupe thio-indigo (*D. R. P.*, 191097, 191098, 196349 ; dem. de br. allem., G., 24400, 24639 ; *Br. Fr.*, 372627 ; *Br. Angl.*, 6490, 1907). P. CARRÉ.

CHIMIE GÉNÉRALE

Représentation graphique des équilibres entre les acides et les bases en solution; L. J. HENDERSON (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 954-960; 6.1908). — Les diagrammes proposés définissent avec une grande approximation, à toutes les concentrations en ions H et OH, les conditions d'équilibre entre les bases et les acides étudiés. Ils définissent aussi les solutions isohydriques de ces substances dans lesquelles cette propriété ne dépend seulement que de l'égalité de concentration des ions H et OH.

O. BOUDOUARD.

Note sur le produit de solubilité; J. STIEGLITZ (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 946-954; 6. 1908). — Résultats numériques relatifs à des sels organiques d'Ag. La valeur du produit de solubilité augmente au plus de 5 à 10 0/0 dans les mélanges dont la concentration devient demi-moléculaire; dans quelques expériences, on ne constate pratiquement aucune variation. Tous les écarts rentrent dans les limites des erreurs possibles. On peut donc considérer le principe de la constance du produit de solubilité comme une loi empirique approchée.

O. BOUDOUARD.

Commentaire de la première loi de la thermodynamique; J. E. TREVOR (*Chemistry*, t. 12, p. 297-317; 5.1908).

Electrochimie de la lumière (II); W. D. BANCROFT (*Chemistry*, t. 12, n° 5, p. 318-376; 5.1908). — Dans un précédent mémoire, M. Bancroft a appelé l'attention sur l'importance des dépolariseurs pour déterminer l'action chimique de la lumière; il est quelquefois possible de changer la sensibilité du système par rapport à certaines raies par l'intervention de substances qu'on appelle *sensibilisateurs optiques* [*Bull. Soc. chim.*, (4) t. 4, p. 1297].

L'auteur expose toutes les recherches relatives à cette question et son travail comprend les chapitres suivants : généralités; différence entre les sensibilités optique et chimique; sensibilisateurs optiques; relations entre les bandes d'absorption des matières colorantes et l'action sensibilisatrice sur AgBr; relations entre la dispersion anormale des matières colorantes et l'action sensibilisatrice sur AgBr; relations entre le pouvoir sensibilisateur des substan-

ces et leurs propriétés physiques et chimiques ; substances colorantes indifférentes ; sur la prétendue action anormale d'un sensibilisateur photographique, la chrysaniline ; relation entre l'absorption des matières colorantes et l'action photographique sensibilisatrice, détermination des longueurs d'onde à effet maximum ; spectre d'absorption de AgBr coloré ; conclusions ; étude comparative de la cyanine et de l'éosine.

Il ressort de l'examen critique auquel s'est livré M. Bancroft, les faits généraux suivants : 1° le maximum de la bande d'absorption pour AgBr coloré coïncide avec le maximum de l'action sensibilisatrice pour la même couleur ; 2° c'est la bande d'absorption de AgBr qui est à considérer, et non la bande d'absorption de la gélatine colorée ; 3° les sensibilisateurs sont des dépolariseurs, directement ou indirectement ; 4° tous les sensibilisateurs sont sensibles à la lumière, mais il n'y a pas un parallélisme absolu entre la sensibilité à la lumière et le pouvoir sensibilisateur ; 5° les sensibilisateurs sont ou des agents réducteurs proprement dits ou convertis en agents réducteurs par la lumière ; 6° la cyanine et l'éosine sont réduites par la lumière ; il y a libération d'halogène dans l'éosine ; ces substances sont ainsi ramenées à l'état d'agents réducteurs ; 7° il n'y a aucune relation entre le pouvoir sensibilisateur et la fluorescence ; 8° la théorie d'Eder (vibrations moléculaires) ne peut pas expliquer l'expérience d'Abney (plaques de cyanine auxquelles AgBr fut ajouté après exposition à la lumière) ; la théorie électrochimique de la lumière, d'abord proposée par Grønthuss, rend compte de tous les faits observés avec les sensibilisateurs.

O. BOUDOUARD.

CHIMIE ORGANIQUE

Sur la viscosité et le pouvoir lubrifiant ; C. F. MABERY et J. E. MATHEWS (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 992-1001 ; 6.1908). — Étude comparative de diverses huiles lubrifiantes. La série des carbures C^nH^{2n+2} a un faible pouvoir lubrifiant. Les huiles lubrifiantes préparées avec les pétroles de Pensylvanie consistent pour la plus grande proportion en carbures C^nH^{2n} et C^nH^{2n-2} ; dans les huiles plus lourdes, on trouve surtout les carbures C^nH^{2n-2} et C^nH^{2n-4} . Rien n'est connu jusqu'ici sur la constitution des divers hydrocarbures contenus dans les huiles lubrifiantes. O. BOUDOUARD.

Sur la distillation fractionnée dans le vide cathodique des paraffines normales à point d'ébullition élevé, retirées du lignite; F. KRAFFT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4779-4784; 23.11.1907).

— On a opéré avec une paraffine dure de Saxe, fondant clair à 80°. On a isolé 15 fractions, bouillant de 170° à 260° et on les a comparées et trouvées identiques aux carbures normaux $C^{n+2}H^{2n+2}$ préparés synthétiquement par l'auteur, en 1882. Cette comparaison, portant sur la densité et les points de fusion a été complétée par la détermination du P. M. par cryoscopie en sol. benzénique, effectuée du terme C^{21} au terme C^{35} . En poussant la distillation jusqu'à 300° on peut isoler des paraffines en C^{46} et C^{50} . Pour les détails sur les appareils et la marche des distillations fractionnées, voir le mém. original.

V. AUGER.

Sur la vitesse d'addition de l'iode à l'alcool allylique; W. HERZ et B. MYLIUS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2898-2904; 6.6.1907).

— Les expériences ont été faites en opérant sur des solutions des produits dans : CS_2 , CCl_4 , $CHCl_3$, $CHCl_3 + CCl_4$, $CCl_4 + CS_2$, $CHCl_3 + CS_2$. Voir au mémoire original les tableaux des résultats obtenus.

V. AUGER.

Sur la cholestérine; A. WINDAUS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 257-261; 1.1907). — L'oxydation de la cholestérine en solution benzénique, par une liqueur alcaline de MnO_4K , fournit une substance neutre $C^{27}H^{46}O^3$, crist. dans l'alcool en aig. f. à 236°, qui ne réagit pas avec la phénylhydrazine ni avec l'hydroxylamine. Son dérivé diacétylé $C^{31}H^{50}O^5$, crist. dans l'alcool en prismes f. à 187°; son dipropionate $C^{33}H^{54}O^5$, crist. dans l'alcool en lamelles minces f. à 166-167°. L'oxydation du composé $C^{27}H^{46}O^3$ par CrO_3 en solution acétique fournit un composé dicétonique $C^{27}H^{42}O^3$, crist. dans un mélange de $CHCl_3$ et d'éther de pétrole en aig. f. à 253°, probablement un stéréoisomère de l'oxycholestènediol de Mauthner et Suida [*Bull.* (3), t. 17, p. 579; 1896]; de même que ce dernier il est transformé en oxycholestone par les agents déshydratants; avec l'alcool + SO_4H^2 , il donne l'oxycholestionate d'éthyle, prismes f. à 166-167°. Ces réactions indiquent la présence de 3 oxydryles dans la molécule du composé $C^{27}H^{46}O^3$.

P. CARRÉ.

Sur la cholestérine; A. WINDAUS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2637-2639; 6.1907). — Lorsqu'on chauffe la solution de cholestérine dans l'alcool amylique avec l'amylate de Na, 8 heures à l'ébullition, on obtient un composé saturé identique à la dihydrocholesté-

rine ou α -cholestanol d'Abderhalden et Diels (*Bull.*, (2) t. 2, p. 1331).

Comme ce composé est obtenu en l'absence d'agent réducteur, il doit résulter simplement d'une cyclisation de la cholestérine; l'auteur lui donne le nom de *cyclocholestérine*. La cyclocholestérine crist. dans l'alcool en prismes épais qui se ramollissent à 118° et f. à 126-127°. L'identité de la cyclocholestérine et de l' α -cholestanol a été démontrée par la préparation des dérivés obtenus par Abderhalden et Diels.

P. CARRÉ.

Sur l'élatérine; J. POLLAK (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3380-3382; 10.1906). — L'élatérine de E. Merck crist. dans l'alcool en cristaux incolores f. à 222-223°, peu sol. dans C^6H^6 et l'éther acétique. Les chiffres de la combustion concordent avec la formule $C^{20}H^{28}O^5$ de Zwenger (*Ann. Chem.*, t. 49, p. 360, 1842) et avec la formule $C^{28}H^{38}O^7$ de Berg [*Bull.* (4), t. 35, p. 435, 1906]. La cryoscopie de la solution dans le phénol confirme la formule de Berg, et l'ébullioscopie dans le bromure d'éthylène confirme la formule de Zwenger.

L'action des alcalis et de SO^4H^3 en sépare de l'acide acétique. Le dosage du radical acétyle concorde mieux avec la formule de Zwenger, ou encore avec la formule $C^{22}H^{30}O^6$ de Thoms (*Bull.*, (4), t. 2, p. 226).

P. CARRÉ.

Sur l'élatérine; F. V. HEMMELMAYR (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3652-3653; 11.1906). — L'analyse et la détermination du poids moléculaire de l'élatérine par ébullioscopie de sa solution acétique, conduit l'auteur à représenter l'élatérine par la formule $C^{24}H^{34}O^6$, cette formule est confirmée par la préparation d'une *bromélatérine* $C^{24}H^{33}BrO^6$. L'élatérine donne une *dihydrazone*, ce qui démontre la présence de deux groupes carbonyles, dont l'un est de nature aldéhydique. Elle est dédoublée par SO^4H^3 en acide acétique et *élatéridine*, $C^{22}H^{32}O^5$, corps de nature phénolique. L'acide élatérique, qui se forme par ébullition de l'élatérine avec la potasse, résulte de l'oxydation du groupement aldéhydique. Parmi les 6 atomes d'O de l'élatérine, il s'en trouve 2 sous la forme de groupements CO, 2 sous la forme de OH (puisque'elle donne un dérivé diacétylé), et 2 sous la forme O.C²H³O.

P. CARRÉ.

Sur la phytostérine; A. WINDAUS et A. HAUTH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3681-3686; 9.1907). — La *phytostérine* a été séparée de la stigmastérine en profitant de ce que le dérivé tétrabromé du dérivé acétylé de cette dernière est moins soluble dans l'acide

acétique. La phytostérine pure, régénérée du bromure de son dérivé acétylé, crist. dans l'alcool et f. à 136-137°; elle est identique à la *sitostérine*.

La réduction de la phytostérine par Na et l'alcool amylique fournit la *dihydrophytostérine*, $C^{27}H^{48}O$, crist. dans l'acétone en aig. ou en lamelles f. à 175°, ne donnant pas la réaction de Sal-kowski; la détermination du poids moléculaire de son dérivé acétylé conduit à la formule $C^{29}H^{50}O^2$. Traitée par PCl^5 elle donne le *chlorure de dihydrophytostéryle* $C^{27}H^{47}Cl$, crist. dans l'acétone en prismes f. à 114-115°; réduit par Na + alcool amylique, ce chlorure fournit du *dihydrophytostène* $C^{27}H^{48}$, crist. dans CH^4O en lamelles f. à 80-81°.

Le chlorure de dihydrophytostéryle et le dihydrophytostène fonctionnent comme des composés non saturés vis-à-vis du brome. Ce fait a conduit les auteurs à se demander si la dihydrophytostérine est un produit de transposition ou un produit de réduction de la phytostérine; dans ce dernier cas, la phytostérine renfermerait alors au moins 2 doubles liaisons dont l'une seulement deviendrait saturée par l'action de Na et de l'alcool amylique.

On doit adopter cette dernière façon de voir, car l'action de l'amylate de Na seul sur la phytostérine ne fournit pas la dihydrophytostérine, mais une *pseudo-phytostérine* $C^{27}H^{48}O$, crist. dans l'acétone en aig. f. à 146-147°, fixant Br plus lentement que la phytostérine.

La phytostérine se comporte donc différemment de la cholestérine, qui fournit le même composé par action de l'amylate de Na ou par action de Na et de l'alcool amylique. P. CARRÉ.

Sur la stigmastérine, une nouvelle phytostérine de la fève de Calabar ; A. WINDAUS et A. HAUTH (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4378-4384 ; 12.1906). — La phytostérine de Merck, préparée suivant les indications de Hesse, est constituée par un mélange de plusieurs substances, car son point de fusion s'élève quand on la dissout partiellement dans l'alcool, l'acétone ou l'éther de pétrole. Le produit d'addition que forme son acétate avec le brome est facilement dédoublé par cristallisation fractionnée dans l'acide acétique, l'alcool, l'acétone ou l'éther; les dérivés bromés obtenus, réduits par $Zn + C^2O^4H^2$, puis saponifiés, régénèrent l'alcool correspondant.

L'alcool fourni par le dérivé bromé le plus soluble, fond à 136°-137°; il est identique avec la sitostérine $C^{27}H^{44}O$ ou $C^{27}H^{46}O$; la phytostérine de Merck en renferme 80 0/0. — L'alcool régénéré

du dérivé bromé le moins soluble a pour composition $C^{30}H^{48}O, H^{20}$ ou $C^{30}H^{50}O, H^{20}$. L'auteur le nomme *stigmastérine*. Il fond à 170° ; $\alpha_D^{21} = -45^{\circ},01$ dans $CHCl^3$ et $\alpha_D^{21} = -44^{\circ},67$ dans l'éther. Il est isomorphe avec la phytostérine et donne les mêmes réactions colorées. Par sa composition la stigmastérine se rattache à un triterpène $C^{30}H^{48}$, ce qui confirme la nature terpénique des cholestérines.

Le *tétrabromure de l'acétate de stigmastérine* $C^{32}H^{50}O^2Br^4$ ou $C^{32}H^{52}O^2Br^4$, crist. dans un mélange d'alcool et $CHCl^3$ en lamelles hexagonales ou rectangulaires f. à $211-212^{\circ}$. L'*acétate de stigmastérine* $C^{32}H^{50}O^2$ ou $C^{32}H^{52}O^2$, crist. dans l'alcool en lamelles f. à 141° . Le *propionate* crist. en prismes f. à 122° , le *tétrabromure du propionate* f. à 202° . Le *benzoate* $C^{37}H^{52}O^2$ crist. dans un mélange d'alcool et $CHCl^3$ en lamelles rectangulaires f. à 160° . Le chlorure $C^{30}H^{47}Cl$ ou $C^{30}H^{49}Cl$ crist. dans l'alcool en prismes f. à 95° ; son *dérivé tétrabromé* f. à 180° (décomp.). P. CARRÉ.

Alcools et acides résineux dans le vernis de la feuille de « *Alnus Glutinosa* » ; H. et A. EULER (D. ch. G., t. 40, p. 4760-4764 ; 12.1907). — Les auteurs ont retiré du vernis qui couvre les feuilles de « *Alnus Glutinosa* », deux alcools saturés cristallisés, ne donnant pas la réaction de la cholestérine, et deux acides non saturés, résineux, qui donnent la réaction de la cholestérine. — Le *glutinol* $C^{14}H^{28}O$, crist. dans l'alcool ou l'éther de pétrole en lamelles f. à $70-71^{\circ}$, sol. dans l'éther et C^6H^6 . Le *glutanol*, $C^{14}H^{26}O^2$ (?), crist. f. à 76° , est moins soluble que le précédent dans l'alcool et dans l'éther. — L'*acide glutinologique* ($C^{28}H^{48}O^3$) ^{2} , sol. dans l'éther de pétrole, se ramollit vers 80° et ne présente pas de pt. de f. déterminé; il est peut-être constitué par un mélange de divers isomères; la quantité d'iode fixée indique une double liaison. L'*acide glutinique* $C^{28}H^{44}O^7$, insol. dans l'éther de pétrole, ne présente pas de pt. de f. net; il renferme une double liaison.

P. CARRÉ.

Chaleurs de dissolution des trois variétés de sucre de lait : C. S. HUDSON et F. C. BROWN (Am. chem. Soc., t. 30, p. 960-971 ; 6.1908). — Le sucre de lait peut être cristallisé de ses solutions sous deux formes, le monohydrate $C^{12}H^{22}O^{11}, H^{20}$ et la forme anhydre β $C^{12}H^{22}O^{11}$; par dessiccation à 125° , la variété hydratée donne l'anhydride α . — Chacune des trois variétés de sucre de lait a deux chaleurs de dissolution suivant que la vitesse de la réaction incomplète qui a lieu dans les solutions est très lente ou très

rapide ; dans le premier cas, on observe la chaleur initiale de dissolution et dans le second cas, la chaleur finale qui est la somme de la chaleur initiale et de la chaleur de passage due à la rapidité de la réaction.

Résultats à 20° par les mesures calorimétriques :

	Variété hydratée.	Variété α .	Variété β .
Chaleur initiale de solution...	-12,0 cal.-gr.	+7,3	-2,2
— finale — ...	-11,4	+7,9	-2,7
— de passage en anhydride β	+ 1,0	+1,0	"

Le poids spécifique de la variété β est 1,59 à 20° ; celui de l'hydrate est 1,54. — La substance cristalline, précipitée des solutions de sucre de lait par l'alcool et l'éther, est un mélange mécanique de la variété hydratée et de la variété β . La chaleur totale de dissolution du sucre de lait hydraté, calculée d'après les solubilités à 15° et à 25°, s'accorde avec celle déterminée calorimétriquement (- 11,5 et - 11,4).

O. BOUDOUARD.

Sur les acides à point de fusion élevé de la cire du Japon ; **acide nonadécaméthylènedicarbonique** ; R. SCHAAL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4784-4788 ; 12.1907). — Eberhardt (*Diss. Strasbourg*, 1888) avait retiré de la cire du Japon un acide $C^{20}H^{38}O^4$ f. à 117°,5 ; Geitel et van der Want (*Bull.* (3), t. 26, p. 291 ; 1902) ont trouvé $C^{22}H^{42}O^4$. Cependant les analyses des sels de Mg et de Ba seraient plutôt d'accord avec la formule $C^{21}H^{40}O^4$. L'auteur a repris cette étude en soumettant la partie acide de la cire du Japon à la distillation fractionnée dans le vide de la trompe à Hg. Il a obtenu deux fractions dist. à 180-210° et 210°-245° sous 0 mm. ; après cristallisation dans CH^4O à 75 0/0 elles fondent respectivement à 98-100° et à 107-112°. L'acide d'Eberhardt a été retiré de cette dernière fraction ; purifié par crist. dans $CHCl^3$, il f. à 117-117°,5 et dist. à 215-225° sous 0 mm. ; il a pour formule $C^{21}H^{40}O^4$; sel d'Ag, $C^{21}H^{38}O^4Ag^2$, crist. par évaporat. de sa sol. ammoniacale ; éther éthylique $C^{21}H^{38}O^4(C^2H^5)^2$, f. à 53° ; diamide $C^{21}H^{38}O^2(NH^2)^2$, crist. dans l'alcool isobutylique, f. à 174-175°. La distillation sèche de cet acide en présence de baryte fournit du *n.-nonadécane* ; c'est par conséquent l'acide *n.-nonadécaméthylènedicarbonique* $CO^2H-(CH^2)^{19}-CO^2H$. — La distillation sèche de la fraction 180-210° avec la baryte a fourni du *n.-octadécane* et du *n.-heptadécane* ; il se trouve donc aussi dans la cire du Japon, les deux homologues inférieurs de l'acide *n.-nonadécaméthylènedicarbonique*.

P. CARRÉ.

Sur la séparation des acides gras de l'huile de foie de morue: H. BULL (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3570-3576; 11.1906). — Les acides gras de l'huile de foie de morue ont été séparés par la distillation fractionnée, dans le vide, de leurs éthers méthyliques.

L'auteur a isolé : De l'*acide myristique* (éther méthylique f. à 19°, dist. à 161°,5-165° sous 10 mm.); de l'*acide palmitique* (éther méthylique f. à 29°,5 dist. à 185-186° sous 10 mm.); un *nouvel acide non saturé* en $C^{16}H^{30}O^2$ qui fond à — 1°, dont l'*éther méthylique* se trouve mélangé au palmitate de méthyle dans la portion distillant à 185-186°; l'oxydation de cet acide fournit un *acide dioxypalmitique* $C^{16}H^{30}O^2(OH)^2$, crist. dans l'alcool en lamelles blanches f. à 125°; des *acides stéarique et oléique*, (éthers méthyliques dist. à 205-206° sous 10 mm.); un *nouvel acide non saturé* en $C^{20}H^{38}O^2$, qu'il nomme *acide gadoléique*, crist. dans l'alcool et f. à 24°,5; *éther méthylique*, dist. à 223-225° sous 10 mm.; par oxydation il fournit l'*acide dioxygadinique* $C^{20}H^{38}O^2(OH)^2$, crist. dans l'alcool, f. à 127°,5-128°. L'*acide jécouléinique* $C^{19}H^{36}O^2$ d'Heyerdahl's, (*Cod. liver oil and its chemistry*, p. 98) n'a pu être isolé; l'auteur pense que le dioxyacide correspondant $C^{19}H^{36}O^2(OH)^2$, obtenu par Heyerdahl's, est un mélange des dioxyacides correspondant aux acides oléique et gadoléique; de l'*acide érucique* f. à 34°, *éther méthylique*, dist. à 239-240° sous 10 mm.

P. CARRÉ.

Note sur l'acide éthylthioglycolique; L. RAMBERG (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2388-2389; 13.5.1907). — On l'obtient quantitativement en traitant l'éthylmercaptide de Na par le chloracétate de Na en sol. aq. conc. Huile miscible à l'eau, insol. dans les sol. salines. Eb. 164° sous 83 mm., 158° sous 11 mm.; f. à — 8°,7; D^{20} , 1.1497; conductibilité moléculaire $\lambda_{\infty} = 380$. Coefficient d'affinité $K = 0,0183$.

V. AUGER.

Sur les dérivés complexes des imides organiques; contribution à l'étude de la réaction du biuret; L. TSCHUGAEFF (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1973-1980; 5.1907). — Lorsqu'on traite un excès de succinimide par l'acétate de Cu et une base alcaline en sol. alcoolique, on obt. des sels métalliques complexes de la forme $Cu(Su)^4, M^2, nH^2O$ ou $Cu(Su)^2 2MSu, nH^2O$, ($Su = C^2H^4 : (CO)^2 = N -$); ces sels sont diversement colorés. Les *sel de K*, $K^2CuSu^4, 6H^2O$, de *Rb*, $Rb^2CuSu^4, 2H^2O$, de *Cs*, $Cs^2CuSu^4, 2H^2O$ sont d'un rouge violet; le *sel de Na*, $Na^2CuSu^4, 5H^2O$, est bleu; le *sel de Li*, Li^2CuSu^4, H^2O , est bleu d'outremer. Ces composés sont stables à

l'état solide ; en solution aqueuse, ils sont hydrolysés. Le *nickel* forme des sels complexes qui sont jaunes.

Ces réactions sont à rapprocher des réactions analogues données par le biuret. Cette comparaison conduit l'auteur à admettre pour les composés ci-dessus la formule $[\text{Cu}(\text{Su})^4]\text{M}^2$. P. CARRÉ.

Synthèses de polypeptides dérivés de la d.-alanine ; E. FISCHER et A. SCHULZE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 943-954 ; 3.1907).

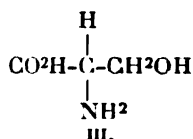
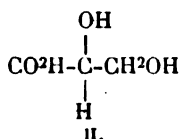
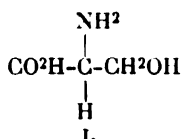
— Les auteurs ont effectué la synthèse de la *glycyl-d.-alanine* pour la comparer au produit antérieurement obtenu par hydrolyse de la soie [*Bull.* (4), t. 2, p. 1334]. L'anhydride du produit synthétique a été trouvé identique au composé retiré de la soie.

La *d.-alanine*, condensée avec le chlorure de l'acide monochloracétique, fournit la *chloracétyl-d.-alanine* $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^3\text{NCl}$, crist. dans l'éther acétique en lamelles incolores f. à $93^\circ, 5-94^\circ, 5$; $\alpha_D^{20} = -45^\circ (\pm 0^\circ, 2)$ en solution aqueuse. Mise en contact pendant 3 jours avec l'ammoniaque à 25 0/0, elle est transformée en *glycyl-d.-alanine* $\text{NH}^2\text{-CH}^2\text{-CO-NH-CH}(\text{CH}^3)\text{-CO}^2\text{H}$, crist. dans l'alcool aqueux en longues aig. qui brunissent à 218° et f. à 233° (déc.), très sol. dans l'eau, presque insol. dans les solvants usuels ; $\alpha_D^{20} = -50^\circ (\pm 0^\circ, 2)$ en solution aqueuse ; *sel de Cu*, prismes bleu clair ; elle peut être complètement hydrolysée par HCl. L'*éther éthylique de la glycyl-d.-alanine* crist. dans l'alcool en aig. ; traité par NH^3 en solution alcoolique il fournit l'*anhydride de la glycyl-d.-alanine* $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^2\text{N}^2$, crist. dans H^2O en aig. qui se colorent à 240° et f. à 247° ; $\alpha_D^{20} = -5^\circ, 2 (\pm 0^\circ, 3)$; cet anhydride est identique au produit retiré de la soie ; ce dernier possède un pouvoir rotatoire un peu plus faible ($-3^\circ, 9$) sans doute parce qu'il est mélangé de racémique. — L'*éther éthylique de la chloracétyl-d.-alanine*, crist. dans l'éther de pétrole en aig. f. à $41-42^\circ$.

La *d.- α -bromopropionyl-d.-alanine* $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3\text{NBr}$, crist. dans l'alcool aqueux en crist. octaédriques f. à 175° , avec déc. ; $\alpha_D^{20} = -16^\circ, 5 (\pm 0^\circ, 4)$, en solution aqueuse ; $\alpha_D^{20} = +0^\circ, 6 (\pm 0^\circ, 2)$ dans CH^4O . — Lorsqu'on mélange des proportions équimoléculaires de *d.-* et de *l.- α -bromopropionyl-d.-alanine*, on obtient un produit qui crist. dans l'alcool aqueux, se ramollit à 170° et f. à $173^\circ-174^\circ$, avec déc. ; son pouvoir rotatoire [$\alpha_D^{18} = -26^\circ, 5 (\pm 0^\circ, 2)$ dans CH^4O , $\alpha_D^{23} = -42^\circ, 4 (\pm 0^\circ, 4)$ dans H^2O] est la moyenne arithmétique des pouvoirs rotatoires des composants. Bien que ce mélange n'ait pu être séparé en ses composants par cristallisation, les auteurs émettent un doute sur la formation d'une combinaison racémique.

P. CARRÉ.

Sur les modifications actives de la sérine, l'isosérine et l'acide diaminopropionique ; E. FISCHER et W. A. JACOBS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1057-1070; 3.1907). — L'isosérine et l'acide diaminopropionique ont été dédoublés par l'intermédiaire des sels d'alcaloïdes de leurs dérivés benzoylés; la brucine et la quinine ont été employées pour l'isosérine, la quinidine et la quinine pour l'acide diaminopropionique. La constitution de la d-sérine (I) résulte de sa transformation en acide l-glycérique (II) par action de l'acide azoteux; la l-isosérine (III) a fourni une très faible quantité de d-glycérate de Ca.



Le chlorhydrate de l'éther méthylique de la sérine, traité par $\text{PCl}^3 + \text{CH}^3\text{COCl}$, fournit un produit cristallisé, regardé par les auteurs comme le chlorhydrate du β -chloro- α -aminopropionate de méthyle $\text{CH}^3\text{Cl}-\text{CH}(\text{NH}^2.\text{HCl})-\text{CO}^2\text{CH}^3$.

La benzoyl-d-l-isosérine $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}^4\text{N}$ crist. dans H^2O en aig. microscopiques f. à 151° , très sol. dans l'alcool, peu sol. dans l'éther, C^6H^6 et CHCl^3 ; sel de Ba crist. en prismes; sel de Cu crist. en lamelles presque incolores. Elle a été séparée en ses composants par cristallisation fractionnée du sel de brucine. Le sel de brucine de la benzoyl-l-isosérine, crist. dans l'alcool en aig. La benzoyl-l-isosérine crist. dans H^2O ou l'éther acétique en prismes f. à $107-109^\circ$; $\alpha_D^{20} = +10^\circ,52(\pm 0,1)$ en solution aqueuse; sel de Ba et de Cu, peu solubles. La l-isosérine crist. dans H^2O , f. à $199-201^\circ$, avec déc.; $\alpha_D^{20} = -32^\circ,58(\pm 0,1)$, et $-32^\circ,12(\pm 0,2)$ en sol. aqueuse. — La benzoyl-d-isosérine donne $\alpha_D^{20} = -10^\circ,12$; sel de quinine, crist. en aig. La d-isosérine, donne $\alpha_D^{20} = +32^\circ,44$ en solution aqueuse. — L'acide dibenzoyl-d-l-diaminopropionique, f. à $205-207^\circ$, a été dédoublé par l'intermédiaire des sels de quinidine; le sel du dérivé d. est le moins soluble. L'acide dibenzoyl-d-diaminopropionique crist. dans H^2O ou dans l'éther acétique en lamelles rhombiques f. à $171-172^\circ$, peu sol. dans C^6H^6 et l'éther; $\alpha_D^{20} = -35^\circ,76$. L'acide d-diaminopropionique a été isolé sous la forme de chlorhydrate, crist. qui brunissent à 230° et f. à 245° (déc.); $\alpha_D^{20} = +25^\circ$. — L'acide dibenzoyl-l-diaminopropionique, $\alpha_D^{20} = +35^\circ,89(\pm 0,1)$, et l'acide l-diaminopropionique, $\alpha_D^{20} = -24^\circ,98(\pm 0,1)$, possèdent des propriétés voisines de leurs isomères d; le pouvoir rotatoire est influencé par CO^2 .

Le sel de Ca de l'acide *l*-glycérique ($\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^4$) $_2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$ (d. sérine + NO^2H) crist. en prismes pointus, $\alpha_D^{20} = +12^\circ,94$. Le sel de Ca de l'acide *d*-glycérique, donne $\alpha_D^{20} = -14^\circ,6(\pm 0^\circ,4)$.

P. CARRÉ.

Sur la présence de la *l*-sérine dans la soie; E. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1501-1505; 4.1907). — Les éthers d'amino-acides, provenant de l'hydrolyse de la soie par HCl, soumis à la distillation dans le vide (0,2 — 0,5 mm.) jusqu'à la température de 140° , laissent un résidu qui renferme les anhydrides de la *l*. sérine et de la sérine racémique. Par cristallisation du mélange dans l'eau, l'anhydride *l* reste dans la solution; on le précipite par l'alcool; il cristallise en aig. soyeuses f. à 247° , avec déc., $\alpha_D^{22} = -58^\circ,8(\pm 0^\circ,5)$; il est identique à l'anhydride de la *l*. sérine synthétique ($\alpha_D^{25} = -67^\circ,46$); son pouvoir rotatoire est un peu plus faible par suite de la présence d'une petite quantité de racémique qu'il a été impossible d'éliminer. Chauffé avec HBr à 20 0/0, à 100° , il est transformé en *l*-séryl-*l*-sérine, $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^5\text{N}^2$, crist. dans l'alcool aqueux en lamelles qui se colorent vers 200° et f. à 234° , avec déc., peu sol. dans les solvants organiques usuels; $\alpha_D^{19} = +3^\circ,8(\pm 0^\circ,4)$; sel de Cu, ppté bleu. Si l'on prolonge l'action de HBr, on obtient la *l*-sérine $\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^3\text{N}$, identique à la *l*.sérine synthétique, mais qui donne seulement $\alpha_D^{18} = +11^\circ,6(\pm 0^\circ,25)$ au lieu de $\alpha_D^{20} = +14^\circ,45$ ce qui indique la présence d'environ 20 0/0 de racémique.

P. CARRÉ.

Formation de polypeptides par hydrolyse des protéines; E. FISCHER et E. ABDERHALDEN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3544-3562; 9.1907). — Les produits fournis par l'hydrolyse des fibres de soie au moyen de HCl ($D=1,19$), à la température de 16° , ont été séparés en deux portions par pptation au moyen de l'acide phosphotungstique. La portion non pptée renferme les anhydrides de la glycyl-*d*-alanine et de la glycyl-*l*-tyrosine, et une substance f. à 225° , avec déc., qui paraît être l'anhydride de la *d*-alanyl-*l*-sérine. La glycyl-*d*-alanine a été isolée sous la forme de son dérivé β -naphtalène-sulfoné $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{-SO}^2\text{-NH-CH}^2\text{-CO-NH-CH(CH}^3\text{)-CO}^2\text{H}$, crist. dans H^2O en lamelles ou en aig. f. à 155° ; par hydrolyse il fournit de l'alanine et de la β -naphtalène-sulfoglycine $\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^4\text{NS}$, crist. dans H^2O en lamelles f. à 159° . — Du précipité formé par l'acide phosphotungstique il a été retiré un tétrapeptide $\text{C}^{16}\text{H}^{22}\text{O}^6\text{N}^4$, produit amorphe sol. dans H^2O , insol. dans l'alcool, qui renferme deux radicaux glycine, un d'alanine et un de tyrosine.

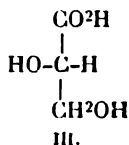
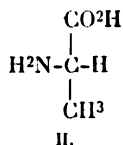
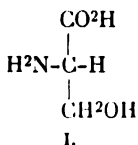
Son hydrolyse par SO^4H^2 à 25 0/0 fournit la *glycine*, l'*alanine* et la *tyrosine*; l'hydrolyse partielle au moyen de HCl concentré à 16° , donne les *anhydrides de la glycyl-d-alanine* et de la *glycyl-l-tyrosine*.

L'hydrolyse de l'*élastine* par SO^4H^2 à 70 0/0, à 36° , fournit de la *d-alanyl-l-leucine* (f. à 256°); HCl concentré donne, à la même temp., les *anhydrides de la l-leucylglycine* et de la *l-leucine-d-alanine* (f. à 248°). Cette hydrolyse fournit, en outre, l'*anhydride de l'alanyl-proline* $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^2\text{N}^2 + \text{H}^2\text{O}$, qui, purifié par distillation rapide, forme une masse cristalline f. à $248-252^\circ,5$, et l'*anhydride de la glycylvaline* racémique $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O}^2$ f. à 252° .

L'hydrolyse de la *gliadine* par SO^4H^2 à 70 0/0, à 36° , fournit l'*acide-l-leucyl-d-glutamique* $\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{N}^2\text{O}^5$ f. à 232° , $\alpha_D^{20} = +10^\circ,2$, identique au produit synthétique. — L'hydrolyse partielle de la diglycyl-glycine et celle de la pentaglycyl-glycine ont fourni de la glycyl-glycine et du glycocole.

P. CARRÉ.

Transformation de la l-sérine en d-alanine; E. FISCHER et K. RASKE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3717-3724; 9.1907). — Cette transformation a été effectuée par le processus suivant : le chlorhydrate de l'éther méthylique de la *l-sérine*, traité à 0° par $\text{CH}^3\text{-COCl} + \text{PCl}^5$, fournit le *chlorhydrate du l- α -amino- ξ -chloropropionate de méthyle* $\text{CH}^3\text{Cl-CH(NH}^2\text{)-CO}^2\text{CH}^3$, crist. dans l'alcool éthylique en aig. qui se colorent à 150° et f. à 157° ; hydrolysé par HCl à 20 0/0, à 100° , ce comp. fournit l'*acide l- α -amino- β -chloropropionique*, huile dont le chlorhydrate $\text{CH}^3\text{Cl-CH(NH}^2\text{)-CO}^2\text{H}$, HCl se ramollit à 190° et se décomp. à une temp. plus élevée; $\alpha_D^{20} = +0^\circ,7$ pour l'acide lui-même, $\alpha_D^{20} = -15^\circ,46 (\pm 0^\circ,3)$. La réduction de cet acide par l'amalgame de Na fournit la *d-alanine*. Il est très probable que ces réactions se passent sans qu'il se produise de transpositions moléculaires d'ordre optique; la formule connue de la *l-sérine* (I) confirmerait donc celle de la *d-alanine* (II), ainsi que celles des acides glycérique (III) et lactique obtenus par l'action de NO^2H sur les précédents.



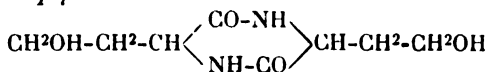
La sérine inactive a été transformée successivement en : *r- α -amino- β -chloropropionate de méthyle*, dont le *chlorhydrate* f. vers

134° (déc.); *acide r-α-amino-β-chloropropionique*, crist. dans l'alcool aqueux, f. vers 160° (déc.), *chlorhydrate* f. vers 172°; *acide r-diamino-propionique*, dont le *chlorhydrate* se (déc.) à 225°.

P. CARRÉ.

Synthèse de l'acide α-amino-γ-oxybutyrique ; E. FISCHER et H. BLUMENTHAL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 106-113 ; 1.1907). — L'acide α-amino-γ-oxybutyrique a été préparé au moyen de l'acide γ-phénoxy-éthylmalonique $C^6H^5O \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH(CO^2H)^2$, transformé successivement en acide α-bromo-γ-phénoxy-éthylmalonique $C^6H^5O \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CBr \cdot (CO^2H)^2$, acide α-bromo-γ-phénoxybutyrique $C^6H^5O \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CHBr \cdot CO^2H$, et acide α-amino-γ-phénoxybutyrique, qu'il suffit d'hydrolyser.

L'acide α-bromo-γ-phénoxy-éthylmalonique (solution étherée d'acide γ-phénoxy-éthylmalonique + Br), crist. dans C^6H^6 en crist. rhombiques f. à 148° (décomp.); chauffé à 150-155° il perd CO^2 et donne l'acide α-bromo-γ-phénoxybutyrique, crist. dans un mélange de C^6H^6 et d'éther de pétrole en prismes f. à 101°,5. Ce dernier, agité 4 à 5 jours à froid ou chauffé 3 heures à 100° avec une solution concentrée de NH^3 , fournit l'acide α-amino-γ-phénoxybutyrique, crist. dans H^2O en aig. f. à 233° (décomp.), lequel, par ébullition avec HBr concentré, donne le bromhydrate de la lactone α-amino-γ-oxybutyrique ($1H^2O$) f. à 227° avec déc.; le chlorhydrate $C^6H^5O^2N \cdot HCl \cdot H^2O$, crist. en prismes f. à 90°; anhydre il fond à 201-203°. Le bromhydrate traité par CO^2Ag^2 fournit l'acide α-amino-γ-oxybutyrique $CH^2OH \cdot CH^2 \cdot CH(NH^2) \cdot CO^2H$ crist. dans l'alcool aqueux en aig. f. à 187°, avec déc., sol. dans H^2O , peu sol. dans l'alcool, insol. dans l'éther; sel de Cu $C^8H^{10}O^6N^2Cu$, prismes bleu foncé. L'α-aminobutyrolactone est une huile qui se solidifie peu à peu en se transformant en di-β-oxyéthylidicétopipérazine



crist. dans l'alcool, se ramollit à 185° et fond à 192°; c'est peut-être un mélange de deux stéréoisomères.

L'acide α-benzoylamino-γ-oxybutyrique $C^{11}H^{13}O^4N$ crist. dans l'eau en aig. colorées qui se ramollissent à 117° et f. à 121°; l'α-benzoylaminobutyrolactone $C^{11}H^{11}O^3N$, crist. dans H^2O , se ramollit à 137° et f. à 142°.

P. CARRÉ.

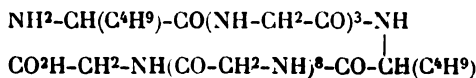
Synthèse de polypeptides ; E. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1754-1767 ; 4.1907). — L'auteur a effectué la synthèse d'un

octadécapeptide renfermant 15 radicaux glycine, et 3 radicaux l-leucine.

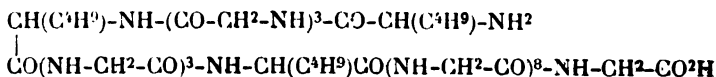
La condensation de la triglycylglycine avec le chlorure de d- α -bromo-isocaproyl diglycylglycyle, en présence de NaOH à froid, fournit la *d- α -bromo-isocaproylhexaglycylglycine*, qui commence à se colorer à 246° (corr.) et se décomp. sans fondre à temp. plus élevée : $\alpha_p^{20} = + 3^{\circ},55$; peu soluble dans H²O, insol. dans les solvants organiques usuels. Celle-ci, traitée par NH³ liq., donne la *l-leucylhexaglycylglycine* NH²-CH(C⁴H⁹)-CO(NH-CH²-CO)⁶-NH-CH²-CO²H, qui devient jaune à 200°, brune à 250° et se décomp. à 300° ; $\alpha_p^{20} = + 6^{\circ},34(\pm 0^{\circ},4)$; *nitrate*, *sulfate* et *chlorhydrate*, crist. mal définis, peu sol. dans H²O; *sel de Cu*, très peu soluble; donne la réaction du biuret. — La pentaglycylglycine, condensée avec le chlorure de d- α -bromo-isocaproyl diglycylglycyle, a fourni la *d- α -bromo-isocaproyloctaglycylglycine*, poudre cristalline qui brunit à 250° et se décomp. à 300°. La *l-leucyloctaglycylglycine*



brunit à 268° et devient noire à 300°, donne la réaction du biuret; condensée avec le chlorure de d- α -bromo-isocaproyl diglycylglycine, elle donne la *d- α -bromo-isocaproyltriglycyl-leucyloctaglycylglycine*, subst. colorée qui brunit à 255° et se décomp. à 305°, et qui est transformée par NH³ liq. en *l-leucyltriglycyl-l-leucyloctaglycylglycine*



qui brunit à 235° et se décomp. sans fondre à une temp. plus élevée; elle donne la réaction du biuret, ppte par SO⁴Am³, le tannin et l'acide phosphotungstique; le *nitrate* paraît cristallin. — Ce tétradécapeptide condensé avec le chlorure de d- α -bromo-isocaproyl diglycylglycyle, fournit la *d- α -bromo-isocaproyltriglycyl-l-leucyltriglycyl-l-leucyloctaglycylglycine*, ppté granuleux qui brunit à 240° et se décomp. à 310°. La *l-leucyltriglycyl-l-leucyltriglycyl-l-leucyloctaglycylglycine*



est une poudre colorée, sol. dans 100 p. d'eau bouillante; la solution aqueuse ppte par SO⁴Am³, le tannin et l'acide phosphotungstique. Ces polypeptides ressemblent aux protéines naturelles; ils

ne donnent pas les réactions colorées de Millon et d'Adamkiewicz, ni les réactions des protéines xanthiques, parce que leurs molécules ne renferment ni tyrosine, ni tryptophane ni cystine.

La *d-bromopropionyl-l-leucine* $C^9H^{16}O^3NBr$ (l-leucine + chlorure de d-bromopropionyle), crist. dans H^2O en aig. f. à $50-51^\circ$, $\alpha_D^{20} = -5^\circ,87 (\pm 0^\circ,25)$, sol. dans l'alcool, l'éther, C^6H^6 . Traitée par NH^3 à 25 0/0, elle fournit la *d-alanyl-l-leucine* $C^9H^{18}O^3N^2$, crist. dans H^2O ou dans l'alcool en lamelles f. à $255-256^\circ$ en brunissant, $\alpha_D^{20} = -17^\circ,21 (\pm 0^\circ,2)$, presque insol. dans l'éther, C^6H^6 , $CHCl^3$ et l'acétone.

P. CARRÉ.

Sur les isomères naturels de la leucine; F. EHRLICH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2530-2562; 6.1907). — L'isoleucine peut être séparée de la valine par l'intermédiaire de son sel de cuivre. Le sel de cuivre de l'isoleucine est soluble dans les alcools méthylique et éthylique, tandis que celui de la valine est insoluble.

La distillation sèche de la *d-isoleucine* fournit de la *d-amylamine* mélangée de racémique et de l'*isoleucinimide*; cette d-amylamine, identique à celle obtenue par Marckwald (*Bull.*, (3) t. 32, p. 1162; 1907), dist. à $94-96^\circ$ sous 762 mm., *chlorhydrate*, f. à $174-175^\circ$; *chloroplatinate* ($C^3H^{13}N^3H^3PtCl^6$, décomp. à 240° ; le sulfate brunit à 260° , et se déc. à 295° ; l'isoleucinimide ou *iso-diisobutyl-3.6-dicéto-2.5-pipérazine* $(CH^3)(C^2H^5)CH-CH < \begin{smallmatrix} CO-NH \\ NH-CO \end{smallmatrix} > CH-CH(CH^3)(C^2H^5)$, crist. dans l'alcool. en aig. f. à $280-281^\circ$ après s'être ramollies à 275° , sol. dans les alcools méthyl. et éthyl., l'ac. acét., insol. dans H^2O , l'éther, CS^2 ; elle paraît constituée par un mélange de plusieurs stéréoisomères.

Ces réactions, ainsi que la formation d'alcool d-amylque par fermentation de l'isoleucine (voyez plus haut), la formation d'acide d- α -méthylbutyrique par oxydation, et la synthèse de l'isoleucine effectuée par MM. Bouveault et Locquin (*Bull.*, (3) t. 35, p. 965; 1906), confirment la constitution de l'isoleucine. L'auteur et M. Locquin ont montré que l'isoleucine synthétique peut être dédoublée en ses composants actifs, la *d-isoleucine* et l'*allo-isoleucine*. L'*allo-isoleucine* peut aussi s'obtenir par action de l'eau de baryte à 180° sur la *d-isoleucine* naturelle; elle ressemble beaucoup à l'isoleucine et f. comme elle à $280-281^\circ$; $\alpha_D^{20} = -14^\circ,21$ en solut. aqueuse (*d-isoleucine*, $\alpha_D^{20} = +9^\circ,74$); $\alpha_D^{20} = -36^\circ,80$ en solution chlorhydrique (*d-isoleucine*, $\alpha_D^{20} = +36^\circ,8$). L'*allo-isoleucine*, obtenue dans le dédoublement par fermentation de l'isoleucine synthétique, donne sensiblement les mêmes constantes, $\alpha_D^{20} = -14^\circ,44$.

en solution aqueuse et $\alpha_D^{20} = -36^{\circ},95$ en solution chlorhydrique. — L'aldéhyde *d-valérique* $(CH^3)(C^2H^5)CH-CHO$, préparée au cours de cette synthèse par oxydation d'un alcool *d-amylique* à 93 0/0, dist. à 90-92° sous 760 mm., elle s'oxyde assez rapidement à l'air pour donner l'acide *d-valérique*. P. CARRÉ.

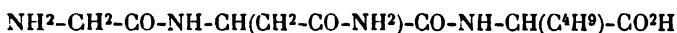
Sur la formation d'acide oxalylamino-acétique par oxydation de la glycylglycine; A. KRAEMER (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4385-4388; 12.1906). — L'auteur confirme la présence de l'acide oxalylamino-acétique $CO^2H-CO-NH-CH^2-CO^2H$, parmi les produits d'oxydation manganique de la glycylglycine. Cet acide a été identifié par son sel de Ca avec l'acide oxalylamino-acétique de Kerp et Unger [*Bull.* (3), t. 18, p. 697; 1897]. L'oxalylamino-acétate de calcium $C^4H^3O^5NCa, 4H^2O$, cristallise en tables rhombiques blanches peu solubles dans l'eau. L'hydrolyse de l'acide oxalylamino-acétique par l'acide chlorhydrique fournit de l'acide oxalique et de la glycine, et non pas de l'acide acétique, de l'ammoniaque et de l'acide oxalique, comme l'avait indiqué Pollak [*Bull.* (3), t. 36, p. 260; 1906]. Pollak avait aussi trouvé que l'oxydation de la glycylglycine fournit un acide qui donne la réaction du biuret; l'auteur fait remarquer que la glycylglycine elle-même est très souvent souillée d'une substance qui donne la réaction du biuret.

P. CARRÉ.

Synthèses de polypeptides; dérivés de l'acide aspartique; E. FISCHER et E. KOENIGS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2048-2061; 5.1907). — Les auteurs ont préparé et séparé les deux leucyl-asparagines isomères précédemment obtenues à l'état de mélange (*D. chem. G.*, t. 37, p. 4585; 1904). Leur constitution a été établie par hydrolyse et examen de la leucine obtenue.

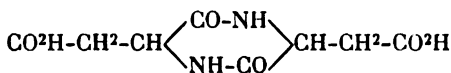
La condensation de l'asparagine avec le chlorure de l'acide α -bromo-isocaproïque inactif fournit deux α -bromo-isocaproylasparagines isomères qui ont été séparées par précipitation fractionnée de leur solution alcaline au moyen de HCl normal. La *l- α -bromo-isocaproyl-l-asparagine*, qui précipite tout d'abord, a donné $\alpha_D^{20} = -30^{\circ},1$; elle est sol. dans 200-300 part. d'eau. La *d- α -bromo-isocaproyl-l-asparagine* $C^{10}H^{17}O^4N^2Br + H^2O$, crist. dans H^2O en prismes f. à 146-148°; $\alpha_D^{20} = +15^{\circ},7 (\pm 0^{\circ},4)$, elle est sol. dans 100-150 p. d'eau à 25°. La *l- α -bromo-isocaproyl-l-asparagine*, par un contact de 8 jours avec l'ammoniaque à 25 0/0, fournit la *d-leucyl-l-asparagine*, crist. dans l'alcool aqueux en prismes, f. à 230°, avec déc.; $\alpha_D^{20} = -53^{\circ},65 (\pm 0^{\circ},4)$. La *l-leucyl-l-asparagine* crist. en aig. ou

en prismes f. à 228° ; $\alpha_D^{20} = +17,8$; elle donne une coloration bleu violet avec les sels de Cu en présence des alcalis. L'action du chlorure d'acétyle sur l' α -bromoisocaproyl-*l*-asparagine fournit un composé $C^{10}H^{16}O^4N^2$, f. à $128-130^{\circ}$, inactif, sol. dans les alcalis; sa constitution n'a pas été déterminée. Le chlorure de chloracétyl-*l*-aspartyle $CH^2Cl-CO-NH-CH(CH^2-CO-NH^2)-COCl(CH^2COCl + \text{chloracétyl-}l\text{-asparagine})$, condensé avec l'éther éthylique de la *l*-leucine, fournit l'éther de la chloracétyl-*l*-aspartyl-*l*-leucine, aig. microscop., f. à $166-167^{\circ}$; par saponification il conduit à la chloracétyl-*l*-aspartyl-*l*-leucine, crist. dans H^2O en prismes, f. à 167° , laquelle traitée par NH^3 donne un tripeptide, la glycyl-*l*-aspartyl-*l*-leucine



crist. dans H^2O en aig. microscopiques avec de l'eau de cristallisation qui est éliminée à 80° ; $\alpha_D^{20} = -46^{\circ},55$.

L'éther diméthylque de l'acide *l*-aspartique $C^8H^{11}O^4N$, est un liq. incol. dist. à $119-120^{\circ}$ sous 15 mm.; chauffé 3 jours à 100° il fournit l'éther diméthylque de l'acide dicéto-2-5-pipérazine-diacétique-3-6, crist. dans H^2O en aig. f. à 248° en brunissant. L'acide dicéto-2-5-pipérazine-diacétique-3-6



crist. dans H^2O en prismes ou en lamelles décomp. à 300° ; cet acide, traité à froid par la baryte, donne un composé $C^8H^{12}O^7N^2$, se décomp. à 120° , probablement l'acide aspartyl-aspartique



P. CARRÉ.

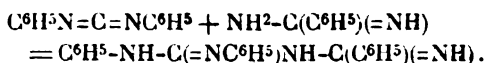
Sur la constitution de l'acide méthazonique; W. MEISTER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3435-3449; 4.7.1907). — Les réactions effectuées avec cet acide ont montré qu'il possède un groupe nitré, ce qui le ferait formuler $NO^2-CH^2-(CH^2NO)$. Les hydrazines primaires et les amines attaquent le groupe (CH^2NO) en détachant de l'hydroxylamine, ce qui correspond à $O^2N.CH^2-CH=NOH$. De plus, ce produit possédant en sol. aq. une réaction acide, et donnant la réaction nitronique de Konowalof, le groupement nitré doit posséder un H-acide. et la form. devient $HO.ON:CH-CH:NOH$. On verra par les recherches ci-dessous que toutes les réactions

de scission par les acides et les alcalis sont facilement expliquées par ce schéma.

Préparation du méthazonate de sodium. — On verse peu à peu 5 gr. de nitrométhane dans une sol. contenant 5 gr. de lessive de soude et 10 cc. d'eau, la température restant vers 50° pendant l'introduction. On termine en chauffant 3 min. à 55° au B.-M. La sol. acidulée, on retire l'acide par battage à l'éther. Un essai de préparation synthétique de cet acide, en faisant réagir le nitrite d'argent sur la β -iodacétaldoxime, a fourni une petite quantité d'un sel d'argent qui semble bien être identique avec le méthazonate, mais dont on n'a pu, vu la faible quantité obtenue, et l'instabilité du produit, retirer l'acide méthazonique. — *Acide méthazonique et phénylhydrazine.* β -Nitro-acétaldéhyde-phénylhydrazone $O^2NCH^2.CH:N.NH.C^6H^5$. Obtenue par condensation à tempér. ordinaire. Lamelles incol. f. à 74°, extrêmement instables. Sol. dans les alcalis et donnant alors des précipités colorés avec les métaux lourds. On a obtenu de même une *p*-nitrophénylhydrazone en crist. jaunes, f. à 142° (déc.), sol. en violet intense dans les alcalis. — *Acide méthazonique et amines aromatiques primaires.* β -Nitro-éthylidène-*p*-chloranile $O^2N.CH^2CH:N.C^6H^4Cl$. La cond. de l'acide avec la *p*-chloraniline a été effectuée à froid, en sol. neutre au papier Congo. Aig. jaune d'or f. à 95°, sol. en orangé dans les alcalis. Il se forme en même temps deux autres produits dont la nature n'a pas été encore déterminée. Par hydrolyse en sol. alcaline, on obtient : $ClC^6H^4NH^2$, NH^3 , CNH , HCO^2H , CO^2 et ac. méthazonique régénéré. L'hydrolyse par les acides donne : $ClC^6H^4NH^2$, NH^2OH , CO^2 , HCN et HCO^2H . La réduction en sol. étherée, par l'amalgame de Al, en présence de petites quantités d'eau, a fourni : éthylidène-aniline, aldéhyde acétique.

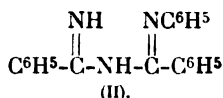
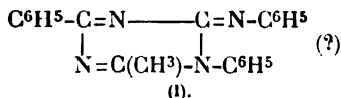
V. AUGER.

Sur deux nouvelles classes de bases iminées fournissant des sels avec les métaux. Contribution à la théorie des sels métalliques complexes internes; H. LEY et F. MULLER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2950-2958; 3.3.1907). — *Triphényl-2.4.5-guanyl-amidine* $C^6H^5-C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} \text{NH.C}^6H^5 \\ \text{H.C}^6H^5 \end{smallmatrix}$. On l'obtient en mélangeant mol. égales de benzamidine et de carbo-diphénylimide en sol. étherée :

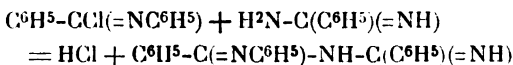


Après 1 jour de contact, le produit formé cristallise. Aig. jaune

pâle f. à 142°; la sol. alcool. est fortement alcaline. On a analysé son *chlorhydrate* et son *sulfate*. *Sels métalliques A.M''*. *Sel de cobalt* $C^{40}H^{34}N^8Co$, crist. jaunes, sol. en $CHCl^3$ et C^6H^6 , obtenus par l'action de la base sur l'acétate de Co. *Sel de Cu*; aig. presque incol. *Sel de Ni*. Aig. couleur chair, t. sol. en C^6H^6 . La base libre peut être saponifiée par NaOH alcool. à l'éb. et fournit un mélange de benzonitrile et de diphenylguanidine.



Triazine $C^{22}H^{18}N^4$ (I). La base précédente, traitée par l'anhyd. acét. à l'ébull. donne ce dér. triazinique crist. en feuillets jaunes, peu sol. dans l'alcool, t. sol. en C^6H^6 en rouge orangé foncé. On a préparé son *chlorhydrate*. — **Composé** $C^{33}H^{28}N^6$. Ce produit se forme en petite quantité dans la préparation de la guanyl-amidine, mais on l'obtient en grande quantité si l'on opère avec 2 mol. de carbodiphénylimide. Crist. jaunes f. à 236° peu sol. dans l'alcool et l'éther. **Triphényl-2.4.5-biamidide** (II); produit de condensation obtenu en mélangeant 1 mol. de benzénylphénylchlorimide et 2 mol. de benzamidine en sol. étherée. Le mélange s'échauffe et le produit crist. par refroidissement :



Crist. faiblement jaunâtres f. à 152°, peu sol. en Aq., assez dans l'alcool. On a analysé son *chlorhydrate*; aig. incol. *Sels métalliques A.M''*. *Sel de Cu* ($C^{20}H^{16}N^3$) $_2Cu$, aig. brunes, sol. en $CHCl^3$ et C^6H^6 . *Sel de Co* jaune, sol. en C^2H^5OH et C^6H^6 . *Sel de Ni* jaune, insoluble.

V. AUGER.

Sur les combinaisons platiniques de la phénylcarbylamine et du benzonitrile; L. RAMBERG (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2578-2587; 13.5.1907). I. DÉRIVÉS DE LA PHÉNYLCARBYLAMINE. **Combinaison violette** $[Pt(C^6H^5NC)_2Cl^2]^x$, obtenue en agitant ensemble l'isonitrile avec le platochlorure de K. Insol. dans tous les solvants ordinaires. Soumise à une longue éb. avec $CHCl^3$ ou l'acétone, elle se dissout en se décolorant. Par cristallisation, on obtient la **plato-dichloro-bis-phénylcarbylamine** $Pt(C^6H^5NC)_2Cl^2$, isomère simple du produit violet, crist. incol. f. à 257°. — **Combinaison brun-violet** $[Pt(C^6H^5NC)_3Br^2]^x$ et **plato-dibromo-bis-phénylcarbylamine**,

fusible à 245°, toutes deux obtenues comme les précéd. avec le platobromure de K. — *Plato-diiodo-bis-phénylcarbylamine*. Crist. f. à 241°, obtenus par traitement du sel suivant avec IK en sol. aq. Sa sol. chloroformique, traitée par I fournit des aig. pourpre noir de l'*hexa-iodure* $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_2\text{I}_6$. — *Produit de l'action de H_2SO_4 sur le dichlorure f à 257°*. En dissolvant celui-ci dans 3 p. H_2SO_4 , et chauffant à 115°, il se dégage HCl et par refroidissement crist. un composé non analysé dans lequel le rapport $\frac{\text{Pt}}{\text{Cl}} = \frac{2}{3}$. Ce produit, traité par KCl, redonne le *chlorure* prim.; avec KI, il donne l'*iodure* f. à 241°, avec KBr un mélange de chlorure et de bromure, avec KCNS un mél. de sulfocyanate et de chlorure. — *Plato-dinitro-bis-phénylcarbylamine* $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_2(\text{NO}_2)_2$; obtenue comme les précéd. avec le platinitrite de K. Crist. rouge foncé à reflet métallique, déc. vers 155°. — II. DÉRIVÉS DU BENZONITRILE. *Plato-dichloro-bis-benzonitrile* $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$; obtenu par chauffage à 70° d'une sol. de platochlorure de K avec du benzonitrile. Prismes jaune-pâle f. à 220° (déc.), sol. dans l'acétone et le chlorof. Sa sol. dans ce dernier, traitée par Cl en excès, fournit un ppté cristallin jaune de $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_4$, f. à 115°. — *Plato-dibromo-bis-benzonitrile*. Tables ou prismes orangés f. à 219°. Sa sol. chlorof. additionnée de Br fournit un précipité cristallin, rouge, contenant 4 Br.

V. AUGER.

Action de l'acide sulfurique sur le phénol; J. OBERMILLER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3623-3647; 4.7.1907). — Etude de la sulfonation du phénol à basse température au point de vue des rendements en acide orthosulfoné, de la séparation de ces acides, et enfin description des sels des acides *o.* et *p.* Les sels orthosulfonés ont été jusqu'ici obtenus à l'état très impur, et les indications données à leur sujet sont, pour la plus grande partie, inexactes. — *Séparation des acides o. et p.* Le sel de Ba de l'acide *o.* est celui qui cristallise le 1^{er} par évaporation du mélange des sels; il contient 1 H_2O et ne se dissout que dans 8 p. d'eau à froid. L'eau mère, traitée par MgSO_4 , fournit ensuite le sel de Mg de l'acide *p.* qui cristallise facilement. — On peut aussi transformer le mél. des acides bruts en sel de Mg et faire cristalliser le sel de Mg *p.* L'eau mère diluée est ensuite saturée de MgO pour faire les sels basiques, puis évaporée jusqu'à cristall.; on obtient alors exclusivement le sel basique magnésien de l'acide *o.* — L'auteur a examiné le soi-disant *acide phénol-o-sulfonique de Merck*, vendu sous

le nom d'*Aseptol*; il est composé dans la proportion de 94 0/0 d'acide *p.* !

Théorie de la sulfonation. L'auteur adopte l'explication donnée par S. Post d'après laquelle il y aurait d'abord formation d'éther sulfurique du phénol, puis sulfonation; les isomères *o.* et *p.* seraient, en solution acide et chaude, hydrolysables en phénol et H^2SO^4 , mais en proportion très différente, l'*o.* l'étant beaucoup plus; de là formation de plus en plus considérable de l'isomère *p.* avec disparition complète de l'*o.* à chaud. Des essais directs de

l'auteur ont donné le rapport $\frac{60}{4}$ pour l'hydrolyse $\frac{o.}{p.}$ avec HCl à

20 0/0 à 100°. Par contre, l'indication de Kékulé, d'après laquelle l'acide phénol-*o*-sulfonique s'isomériser en sol. aq., est fausse. On a pu faire bouillir une telle solution 12 h. sans aucune transformation.

— L'auteur donne ici les détails des sulfonations exécutées par lui; il conclut comme suit : le maximum de production en acide ortho a lieu lorsque la vitesse de réaction est minima, c'est-à-dire à froid et avec H^2SO^4 aussi peu concentré que possible. — *Préparation et séparation des acides o. et p.-sulfonés.* On trouvera au mém. orig. tous les détails sur les opérations dont nous avons parlé plus haut. On obtient environ 2 p. d'*o.* et 3 p. de *p.* dans les meilleures conditions. — *Description des sels. Leur solubilité.* Nous ne pouvons résumer cette partie du travail. Les sels étudiés sont les suivants et correspondent aux acides *o. p.* et disulfo *o.-p.* — K; Na; Ba; Ba basiq.; Sr; Sr basiq.; Ca basiq.; Mg; Mg basique (*ortho*); Pb; Pb basiq.; Zn. L'auteur décrit encore 4 sels dont 2 de Mg, 1 de Ba et 1 de Al de constitution inconnue, obtenus des eaux mères de sulfonation et correspondant peut-être à des isomères monosulfo-*m.* et disulfo-*o.-m.*

Réaction du perchlorure de fer. La color. violette provoquée par FeCl^3 dans la sol. des acides *o.* et *p.*-sulfonés est 8 fois plus intense pour le dér. *o.* L'acide disulfoné donne une coloration rouge; elle est de l'ordre de grandeur de celle de l'ac. *o.*-sulfoné.

V. AUGER.

Sur l'acide p-aminophénylarsinique ; P. EHRLICH et A. BERTHEIM (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3292-3297 ; 8.7.1907). — Béchamp (*C. R.*, t. 56, p. 1172) a obtenu ce comp. en chauffant l'arséniate d'aniline à 190-200°; il l'a considéré comme l'anilide arsénique. Ce serait ainsi $\text{C}^6\text{H}^5.\text{NH}.\text{AsO}(\text{OH})^2$. Ce composé a été mis dans le commerce à l'état de sel de sodium sous le nom d'*atoxyle* et Fourneau (*Journ. de Pharm. et de Chim.* (6), t. 25, p. 332) l'a reconnu iden-

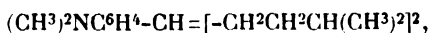
tique au produit de Béchamp. Il faut considérer l'atoxyle non comme une anilide, mais comme un dérivé organométallique de As, avec la formule $\text{H}^2\text{N} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})(\text{ONa})$. — Voici les preuves de cette manière de voir : 1° *Ce n'est pas une anilide*. On peut faire bouillir ce produit avec des alcalis ou HCl conc. sans qu'il y ait de déc. sensible, ce qui n'est jamais le cas avec une anilide. — 2° *Il contient un groupe NH^2* . Le produit se laisse acétyler et diazoter, puis copuler sur phénols, etc. — 3° *C'est un acide arsinique*. Il possède des propriétés analogues aux composés voisins étudiés par Michaelis. Traité par IH conc., il se scinde en *p*-iodaniline et acide arsénieux, donc 4° *le groupe AsO^3H^2 est fixé en para*. — La formation de ce composé est absolument l'analogue de la formation de l'acide sulfanilique par chauffage du sulfate d'aniline. Aussi pourrait-on le nommer *acide arsanilique*.

Acide p-aminophénylarsinique, ac. arsanilique $\text{H}^2\text{N} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{AsO}^3\text{H}^2$, poudre crist. incol., très peu sol. en Aq., facilement sol. en CH^3OH , insol. dans l'éther. Il possède de faibles propriétés basiques et donne un *chlorhydrate* $\text{C}^6\text{H}^4\text{AsNO}^3 \cdot \text{HCl}$, dissocié par l'eau. *Sel de Na, atoxyle* $\text{H}^2\text{NC}^6\text{H}^4\text{AsO}^3\text{NaH} + 4\text{H}^2\text{O}$, t. sol. en Aq. : on peut l'obtenir aussi avec $6\text{H}^2\text{O}$. Dans un mél. d'eau et alcool, il contient 2 Aq. *Dérivé acétylé*, obtenu avec l'anhyd. acétique; lamelles insol. en Aq. Son *sel de Na* $+ 5\text{H}^2\text{O}$ crist. en aig. t. sol. en Aq. — *Acide diazo-arsanilique*, obtenu en sol. au moyen du nitrite de Na et d'un acide. Copulé avec la β -naphtylamine, il donne l'*azoïque* corr. $\text{H}^2\text{O}^3\text{As} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}^{10}\text{H}^6\text{NH}^2 \cdot \text{HCl}$, sol. en rouge dans Na^2CO^3 .

V. AUGER.

Contribution à l'étude de la p-diméthylaminobenzaldéhyde, note VI; F. SACHS et W. WEIGERT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4356-4361 et 4361-4367; 18.10.1907). — *N-Diméthylcumidine. Picrate* $\text{C}^{17}\text{H}^{20}\text{O}^7\text{N}^4$, f. à 112°. *Bromométhylate* $(\text{CH}^3)^2\text{CHC}^6\text{H}^4\text{N}(\text{CH}^3)^3\text{Br}$, crist. f. à 165°. — *p-Isopropyl-phényl-méthylcyanamide*. La base précéd., traitée par 1 mol. de CNBr, fournit une comb. qui perd CH^3Br au B.-M.; huile Eb. 165° sous 10 mm. — *n-Méthyl-p-isopropylphénylurée* $(\text{CH}^3)^2\text{CH} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{N}(\text{CH}^3)\text{CONH}^2$, prod. de la saponification à froid du dérivé cyané précédent par H^2SO^4 à 30 0/0; cristaux f. à 118°. — *n-Méthylcumidine*, $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{N}$; obtenue en opérant la sapon. précéd. à chaud; huile, Eb. 112° sous 11 mm. *Sels*: A.HCl, f. 128°; $\text{A}^2, \text{PtCl}^6\text{H}^2$, f. 192°. *Picrate* f. 147°; *dérivé benzoylé*, prismes f. à 58°. En traitant ce dernier par PCl^5 , on enlève le groupe CH^3 relié à l'azote et on obtient la *benzoylcumidine* en crist. f. à 162°. Comme Louis avait décrit

une benzoylcumidine f. à 114°, on a saponifié le produit obtenu et vérifié la form. de *p*-cumidine et ac. benzoïque. — *p*-Diméthylaminophényl-butanol-1 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, produit de l'action de 1 mol. de *p*-diméthylamino-benzaldéhyde sur 2 mol. de *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{.MgBr}$, crist. fusibles à 35°; l'iodométhylate crist. en lamelles fus. à 161°. — *p*-Diméthylaminophényl-1-butène $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, prod. de déshydratation du carbinol préc.; crist. f. à 25°, Eb. 150° sous 10 mm.; 275° sous 760 mm. Chloroplatinate f. 140°, crist. avec 1 mol. d'alcool. Picrate f. à 115°. Iodométhylate en lamelles f. 212°. On a préparé de même les composés suivants : *p*-Diméthylaminophényl-1-méthyl-3-butanol-1 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, aig. f. à 77°. Iodométhylate f. à 150°. — *p*-Diméthylaminophényl-1-méthyl-3-butène, huile Eb. 149° sous 15 mm. Picrate f. à 137°. Chloroplatinate f. à 154°. — *p*-Diméthylaminophényl-1-méthyl-4-pentanol $(\text{CH}_3)_2\text{N}. \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, crist. f. à 48°. Iodométhylate f. à 141°. — *p*-Diméthylaminophényl-1-méthyl-4-pentène, huile Eb. 165° sous 9 mm. Picrate f. 111°. Chloroplatinate f. 167°. Iodométhylate f. 180°. — *p*-Diméthylaminophényl-1-méthyl-2-propanol-1 $(\text{CH}_3)_2\text{N}. \text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, crist. f. 39°. Iodométhylate f. 118°. — *p*-Diméthylaminophényl-1-méthyl-2-propène-1, crist. f. à 37°, Eb. 134° sous 11 mm. Picrate f. à 135°. — *p*-Diméthylaminophényl-1-métho-1'-éthylméthyl 2-propane $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH} : [-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^2$, obtenu avec 4 mol. d'iodure d'isopropyle Mg; huile Eb. 150° sous 12 mm., 253° sous 760 mm. Picrate f. 150°. Iodométhylate f. 171°. — *p*-Diméthylaminophényl-1-méthobutyl-3-méthyl-4-pentane



huile Eb. 310°, 185° sous 13 mm. Iodométhylate f. à 175°.

V. AUGER.

Sels colorés des bases de Schiff; chlorhydrates des bases obtenues par condensation de la *p*-aminodiphénylamine avec les aldéhydes aromatiques; F. J. MOORE et R. G. WOODBRIDGE Jr. (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 1001-1004; 6.1908). — Les bases résultant de la condensation ci-dessus indiquée donnent des sels qui présentent les mêmes phénomènes curieux de coloration que les sels analogues de *p*-aminodiméthylaniline. Ceux formés avec une molécule d'acide ont des couleurs foncées, ceux formés avec deux molécules d'acide ont des couleurs claires.

O. BOUDOUARD.

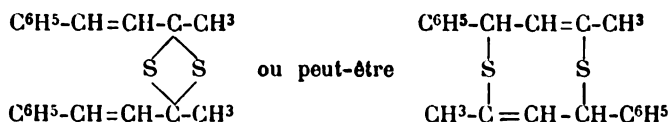
Isomérisie dans les bases de SCHIFF ; O. ANSELMINO (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3465-3474; 20.7.1907). — *Anile de l'aldéhyde p-homo-salicylique* $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})-\text{CH}=\text{N}.\text{C}^6\text{H}^5$. Ce produit existe sous deux formes : l'une, rouge, stable au-dessus de 34° ; l'autre, jaune, stable au-dessous de 33° . L'auteur continue ici l'étude de cette substance aux points de vue physique et chimique. *D.*¹⁷ : Jaune, 1.243 ; Rouge, 1.262. — *Solubilité*. Dans l'alcool à 95 0/0, les formes J. et R. ont la même solubilité. La courbe, régulière de 12° à 33° , présente un point singulier de 33° à 34° et la solubilité continue à croître, mais dans un rapport différent. *Chaleur de dissolution* : 1 gr. pour 100 gr. C^6H^6 ; R. 32.23 cal. ; J. 38.05 cal. *Chal. spéc. de transformation* : 5.82 cal. *Acétylation. Benzoylation*. On n'obtient, avec les chlorures acylés, que des prod. de scission, c.-à-d. de l'aldéhyde et de l'aniline. — *Méthylation* ; en opérant en sol. alcool. avec NaOC^3H^5 et $(\text{CH}^3\text{O})^2\text{SO}^2$, on obtient au-dessus de 34° l'éther méthylique cherché ; à froid, il n'y a aucune action. — *Action de l'isocyanate de phényle*. A froid, il se produit l'uréthane corr., f. à $89^\circ,5$ et à 50° une résine jaune incrist. — *Action de CH^3MgI* . Jusqu'à $+30^\circ$ il n'y a pas de réaction. A 40° , la réaction est vive et donne le produit normal. L'éther méthylique de l'anile R préparé plus haut, réagit de même facilement. Il semble donc que seule la modification R réagisse sur les sol. de Grignard. — *Sels*, identiques. *Produits de réduction*, identiques.

Oxy-m-méthylbenzylidène-aniline (anile de l'ald-m-homo-salicylique). Existe sous 2 modif., J. et R., dont on a fait ici l'étude cristall. *Dér. acét.*, aig. f. à 101° . *Dér. méthoxylé* $\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}=\text{N}.\text{C}^6\text{H}^5$, crist. jaune pâle f. à 70° . — *o-Oxy-m-méthyl- α -anilido-éthylbenzène* $\text{CH}^3-(\text{OH})\text{C}^6\text{H}^3-\text{CH}(\text{CH}^3)\text{NH}.\text{C}^6\text{H}^5$, obtenu par l'action de CH^3MgI sur l'anile corr. ; lamelles incol. f. à 98° . *Dérivé o-méthoxylé* (OH remplacé par OCH^3), obtenu avec l'anile méthoxylé corr., crist. soyeux f. à 78° . *Dér. n-acétylé*, obt. par l'act. de l'anh. acét., crist. f. à 123° . *Dérivé o-méthoxylé-n-acétylé*, composé sirupeux.

Salhydraniline ou o-oxybenzylidène-aniline. Etude cristallog. des 2 mod. La 1^{re} crist. de l'alcool méthylique en prismes rhombiques bipyramidaux ; la 2^e crist. de la ligroïne en prismes monocliniques. *Dérivé méthoxylé*, liquide, Eb. 334° ; traité par CH^3MgI , il fournit l' α -anilino-o-éthylanisol $\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}(\text{CH}^3)\text{NHC}^6\text{H}^5$. Prismes f. à 46° . — *Anishydraniline ou p-méthoxybenzylidène-aniline*. Etude cristallog. des deux formes. V. AUGER.

Sur les thiodérivés des cétones ; duplobenzylidène-thioacétone possédant des propriétés additives extraordinaires

(V) ; E. FROMM et H. HOLLER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2982-2993 ; 6.6.1907). — *Duplobenzylidène-thio-acétone*



— On l'obtient facilement en saturant de NH^3 une sol. alcool. de benzylidène-acétone, puis en dirigeant dans la sol. refroidie un courant de H^2S . Les crist. obtenus, lavés à l'eau, sont recristallisés dans l'alcool. Aig. f. à $132^\circ,5$, cristallisant avec de l'alcool de cristallisation. Les acides agissent sur sa sol. alcool. en détachant $1 \text{ H}^2\text{S}$ et fournissant un mélange de benzylidène-acétone et de *duplobenzylidène-thio-oxy-acétone* $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{OS} + 1/2 \text{ H}^2\text{O}$, f. à $186^\circ,5$, et dans laquelle 1S est remplacé par 1O . — *Réactions d'addition*. La thio-acétone, traitée par HCl dilué en sol. alcoolique, fournit l'*hydrochlorhydrate de duplobenzylidène-thio-acétone* $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{S}_2, \text{HCl}, \text{H}^2\text{O}$, crist. insol. dans l'éther, f. à $186^\circ,5$. En opérant en sol. dans l'alcool absolu, avec HCl gazeux, on obtient le *chlorhydrate anhydre* $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{S}_2, \text{HCl}$, f. à 208° . On a préparé de la même manière un *hydrobromhydrate* f. à 230° , $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{S}_2, \text{HBr}, \text{H}^2\text{O}$; un *hydrosulfate* $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{S}_2, \text{H}^2\text{SO}_4, \text{H}^2\text{O}$, f. à 177° , et avec l'ac. azot. dilué un *nitrite* $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{S}_2, \text{N}^2\text{O}_3$, f. à 197° . Tous ces produits, soumis à l'éb. avec les alcalis dilués, se transforment en *hydrate* $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{S}_2, \text{H}^2\text{O}$, crist. en aig. f. à 152° . — Les auteurs discutent la manière de formuler ces substances ; ils n'ont pas résolu la question de savoir si l'on doit les considérer comme des produits d'addition aux doubles liaisons, ou comme des sels de thionium, avec le soufre tétravalent. Ce qui est certain, c'est que l'hydrate n'a pu être benzoylé par la méthode de Schotten-Baumann. NH^3 à l'éb. décomp. les sels précédents et les transforme en *duplobenzylidène-thio-acétone-ammoniaque* $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{S}_2, \text{NH}^3$, aig. f. à 142° .

V. AUGER.

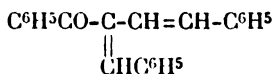
Contribution à l'étude des sulfoxydes et des sulfones ; K. A. HOPMANN et K. OTT (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4930-4936 ; 4.12.1907). — *Action de SOCl^2 sur l'« heptane de pétrole » en présence de FeCl^3* . On a employé les portions Eb. $96^\circ,5$ - $97^\circ,5$. Mélangé avec une sol. de FeCl^3 en SOCl^2 , l'heptane donne un ppté crist. rouge, f. à $60^\circ,5$, de formule $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{SOFeCl}^3$, qui, chauffé avec H^2O , se déc. en FeCl^3 et *ditolylsulfoxyde*, identique au di-*p*-tolylsulfoxyde de Parker. C'est la preuve de la prés. du toluène, ou tout au moins

d'un hydrotoluène dans cette fract. des pétroles américains. — *Monochlorure de tribenzylsulfine-chlorure ferrique* $(C^7H^7)^3SCl \cdot FeCl^3$, lamelles jaune clair obtenues par union des composants en sol. étherée, f. à $98^\circ,5$. — *Bis-chlorure de tribenzylsulfine-chlorure ferrique* $[(C^7H^7)^3SCl]^2 \cdot FeCl^3$, obtenu par l'action sur le précédent d'une petite quantité d'eau, qui enlève la moitié du $FeCl^3$; crist. tab. orangés, f. vers $97-107^\circ$ (déc.). On l'obtient aussi par l'action de $SOCl^2$ et $FeCl^3$ sur le sulfure de benzyle. — *Chlorure de tribenzylsulfine-chlorure de platine* $[(C^7H^7)S]^3Cl^6Pt$, poudre crist. rougeâtre f. à 126° . — *Iodure de tribenzylsulfine* $(C^7H^7)^3SI$, poudre jaune f. à 75° , obtenue par l'action de IK sur le chlorure. — *Ferrocyanure de tribenzylsulfine* $(C^7H^7)^3S \cdot Fe(CN)^6H^3$, poudre crist. blanche, déc. à 180° . — *Ferrocyanure de dibenzylbenzoylsulfine* $(C^7H^7)^2(COC^6H^5)S \cdot Fe(CN)^6H^3$, précipité blanc pur. — On a préparé de même les ferrocyanures de : dibenzyl-*tert*.-butylsulfine, diéthyl-*tert*.-butylsulfine, diéthylbenzylsulfine, dibenzyléthylsulfine, triéthylsulfine. — Les chlorures de ces sulfines sont très difficilement obtenus par union des composés R^2S et RCl . Par contre, ils se forment immédiatement par addition de $FeCl^3$ en donnant le ferrichlorure corresp. Il suffit de dissocier celui-ci par l'eau et de précipiter l'hydrate ferrique par NH^3 pour obtenir une sol du chlorure de sulfonium cherché.

V. AUGER.

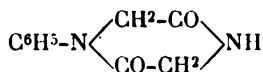
Sur la phényl-isocrotophénone; H. WIELAND et H. STENZE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4825-4833; 25.11.1907). — *Phényl-isocrotophénone* $C^6H^5 \cdot COCH^2CH^2CH : CH \cdot C^6H^5$. On part du diphenylbutadiène qu'on additionne, en sol. étherée, d'une sol. également étherée de N^2O^4 ; on obtient ainsi l' α . δ -diphényl-dinitrobutène $C^6H^5CH(NO^2)CH = CH \cdot CH(NO^2)C^6H^5$, crist. en aig. incol. f. à 158° (déc.), sol. dans le benzène, insol. dans la gazoline. Sa sol. étherée, traitée par NH^3 aqueuse à froid, perd NO^2H et donne l' α . δ -diphényl- α -nitrobutadiène $C^6H^5 \cdot C(NO^2) : CH \cdot CH : CH \cdot C^6H^5$, longs prismes à 4 pans, jaune d'or, f. à 112° . Si on le réduit par petites portions de 1 gr., en sol. chlorhydrique, par $SnCl^2$, on obtient, probablement par suite de la formation intermédiaire d'une oxime qui s'hydrolyse ensuite (voy. Bouveault et Wahl, *C. R.*, t. 134, p. 1147), la *phényl-isocrotophénone* cherchée, qui crist. de l'alcool chaud en aig. f. à 93° , insol. en $Aq.$, sol. en C^6H^6 . Les alcalis donnent immédiatement une sol. jaune du *sel énoïque* corr. qui précipite en rouge par $FeCl^3$. D'ailleurs si l'on traite la cétone par C^6H^5COCl et $NaOH$, on obtient immédiatement l'*o*-benzoylphényl-isocrotophénone $C^6H^5 \cdot C(O^2C \cdot C^6H^5) : CH - CH = CH \cdot C^6H^5$, en crist.

jaunes f. à 129°. On n'a pas pu arriver à transformer ce composé en dér. *c*-acylé. Dér. méthylé, huile obtenue par l'action de CH_3ONa et ICH_3 sur la cétone prim. — *Phényl-isocrotophénone-oxime* $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, prismes incol. f. à 105°. *Dérivés de condensation*. Cette cétone se condense par son groupe méthylénique en donnant les réactions connues des cétones $\text{RCO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}=\text{}$. Ainsi on a préparé la *dibenzylidène-propiophénone*



en la condensant avec l'ald. benzoïque en présence de pipéridine ; aig. jaunes f. à 117°. — Des réactions avec le nitrite d'amyle, les sels de diazonium, le brome, etc., sont à l'étude. V. AUGER.

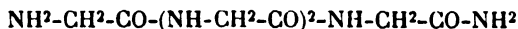
Sur l'isomérisie des éthers de l'acide glycyglycine-carbonique : H. LEUCHS et W. MANASSE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3235-3249 ; 7.1907). — L'éther de l'acide glycyglycine-carbonique qui existe sous deux formes isomériques, fournit par l'hydrolyse un acide glycyglycine-N-carbonique plus stable que le sont les composés semblables, et différent de l'acide glycyglycine-N-carbonique obtenu synthétiquement par Siegfried [*Bull.* (4), t. 2, p. 1337] et Leuchs [*Bull.* (4), t. 2, p. 1283]. Ces isomères corresp. aux formes lactamique (α) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ et lactimique $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})=\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Les éthers de la série α fournissent par hydrolyse l'acide correspondant de la série α . L'éther de la glycy-N-phénylglycine $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (chlorure de l'acide glycyglycarbonique + éther de la N-phénylglycine en solution étherée à 0°), crist. dans la ligroïne en aig., f. à 58-59° ; par hydrolyse il ne fournit pas de lactime mais la N-glycyglycine $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, crist. dans l'alcool dilué en prismes avec 1 mol. H_2O ; ce dernier se transforme, quand on le chauffe, en *N-phényl-dicétopipérazine* f. à 251°.



L'éther $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (éther de la glycine + chlorure de l'éther N-phénylglycine-carbonique), ppté de sa solution alcoolique par l'éther de pétrole, f. à 62-63° ; saponifié par la soude normale, il fournit l'acide *N-phénylglycyl*

$\text{CH}^3\text{-CH}(\text{NH}^2)\text{-CO-NH-CH}^2\text{-CO-NH-CH}(\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{OH})\text{-CO}^2\text{H}$
 qui mousse à 140° et devient brune à 180° ; $\alpha_D^{20} = +41^\circ,9(\pm 0^\circ,4)$
 en solution aqueuse. — La *d-bromo-isocaproyltriglycyl-l-tyrosine*
 (*l*-tyrosine + chlorure de *d*- α -bromo-isocaproyldiglycylglycyle) crist.
 dans H^2O en aig. qui se ramollissent à 100° et f. à 115° , avec déc.;
 $\alpha_D^{20} = +28^\circ,7$ en solut. aq. La *l-leucyltriglycyl-l-tyrosine*
 $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}(\text{NH}^2)\text{-CO-NH-CH}^2\text{-CO-NH-CH}(\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{OH})\text{-CO}^2\text{H}$, pptée
 de sa solut. aq. par l'alcool, mousse à 160° , jaunit à 180° et se
 décomp. à temp. plus élevée; $\alpha_D^{20} = +36^\circ,5(\pm 0^\circ,4)$ en sol. aq.;
nitrate, poudre amorphe, *picrate* et *picrolonate*, huile très peu
 sol. dans H^2O ; *sel de Cu*, bleu foncé. Ce pentapeptide est ppté de
 sa solut. aq. par SO^4Am^2 , ainsi que le tétrapeptide retiré par
 Fischer et Abderhalden des produits d'hydrolyse des fibres de
 soie.

L'*ac. d*- α -bromo-isocaproyl-*d*-glutamique (*ac. d*-*d*-glutamique + chlo-
 rure de *d*- α -bromo-isocaproyle), ppté de sa solution étherée par
 l'éther de pétrole, f. à $108\text{-}109^\circ$. — L'*acide l-leucyl-d-glutamique*
 $(\text{CH}^3)^2\text{CH-CH}^2\text{-CH}(\text{NH}^2)\text{-CO-NH-CH}(\text{CO}^2\text{H})\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CO}^2\text{H}$
 crist. dans H^2O en aig. f. à 232° (déc.), $\alpha_D^{20} = +10^\circ,5(\pm 0^\circ,1)$;
 il ne ppté pas par l'acide phosphotungstique; ses *sels de Ba et*
de Na sont facilement solubles, le *sel d'Ag* est insoluble; ces pro-
 priétés permettent de le séparer facilement d'autres polypeptides.
 — La *triglycylglycinamide*



(éther méthylique de la triglycylglycine + NH^3), ppte de sa
 solut. aq. par CH^4O , en aig. qui se ramollissent vers 225° ; *chlor-*
hydrate et *nitrate* solubles; *picrate*, lamelles orangées peu sol.
 f. à 240° (déc.).

La détermination des poids moléculaires de la glycyl-*l*-tyrosine,
 de la diglycylglycine, de la triglycylglycine, de la leucyldiglycyl-
 glycine, de la *l*-alanyldiglycyl-*l*-alanylglycylglycine et de l'anhy-
 dride de la glycyl-*d*-valine, par la cryoscopie de leurs solutions
 aqueuses, a donné des nombres sensiblement normaux.

L'acidylation de la *l*-tyrosine par les chlorures d'acides, conduit
 en général à un dérivé diacidylé par suite de la réaction simultanée
 du groupement NH^2 et de l'OH phénolique; cependant l'action de
 l'acide formique a permis de préparer la *monoformyl-l-tyrosine*
 $\text{CHO-NH-CH}(\text{CH}^2\text{-C}^6\text{H}^4\text{OH})\text{-CO}^2\text{H} + \text{H}^2\text{O}$; anhydre, elle f. à 171-
 174° (déc.); $\alpha_D^{20} = +84^\circ,9(\pm 0^\circ,2)$ en solution alcoolique.

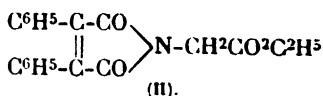
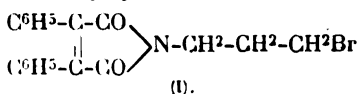
P. CARRÉ.

Sur les dérivés d'imides d'acides bibasiques ; P. Mendelssohn BARTHOLDY (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4400-4408 ; 18.10.1907).

— *Ac. β-bromo-propylphthalique* $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO^2H \\ \diagdown CONH-CH^2-CHBr-CH^3 \end{matrix}$

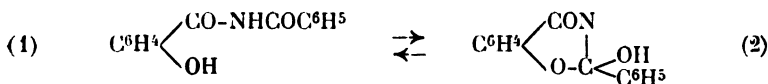
obtenu en traitant l'imide corr. par KOH alcool. à 0°. Le sel formé est déc. par HBr et l'acide crist. dans l'éther acétique ; crist. rhomb. f. à 126° en régénérant l'imide prim. — *Iminobase cyclique* $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO.NH.CH^3 \\ \diagdown CO-O-CH.CH^3 \end{matrix}$. Sa nitrosamine (préparée déjà par

Gabriel en 1905) est déc. par HCl dilué à 50°. *Chlorhydrate*, aig. hygroscopiques f. à 135° ; le *chloroplatinate* crist. avec 2 Aq. et f. à 190° (déc.) ; la *base libre* s'obtient par l'action de CH^3ONa sur le chlorhydrate, en sol. méthylique ; prismes f. à 138°. La base et son chlorhydrate sont extrêmement instables et en sol. aq. se déc. par hydrolyse en l'aminobase suivante. — *Ether-acide β-amino-propylphthalique* $CO^2H.C^6H^4.CO^2CH(CH^3)CH^2NH^2$, tablettes rhomb. sol. en Aq., f. à 168° (déc.). *Chlorhydrate* + 2H²O, aig. f. à 265° (déc.). *Chloroplatinate* f. 204° (déc.). — *β-Oxypropylphalimide* $C^6H^4(CO)^2 : N-CH^2CH(OH)CH^3$, obtenue par l'action de KOH alcool. sur le dérivé β-bromé corr. ; prismes f. à 73°, distillable dans le vide. — *β-Brométhylsuccinimide* $C^4H^4O^2 : N.CH^2CH^2Br$, obtenue par l'action de $C^2H^4Br^2$ sur la succinimide-Na ; aig. incol. f. à 57°, t. sol. en Aq. KOH alcool. à froid l'hydrolyse en *acide β-brométhylsuccinamique* $CO^2H-CH^2-CH^2-CONHCH^2CH^2Br$; lamelles f. à 101°, assez sol. en Aq., très instables, même en vases scellés. — *γ-Bromopropylsuccinimide* $C^4H^4O^2 : N.(CH^2)^3Br$, obtenue comme la précéd. avec le bromure de triméthylène ; lamelles f. à 52°, peu sol. à froid en Aq. On n'a pu préparer son acide succinamique, ni la *β-bromopropylsuccinimide* par traitement du succinate d'allylamine avec HBr à 0°. — *β-Bromopropyl-diphényl-maléinimide* (I). On a préparé le dérivé sodé de l'imide diphényl-maléique et on l'a fait réagir sur le bromure de triméthylène. Aig. jaunes f. à 112°. Sa sol. étherée est verte et possède une fluorescence jaune vert. — *β-Brométhyl-diphénylmaléinimide*, préparée avec le bromure d'éthylène ; gros crist. tab. brun vert jaune ou petits crist. f. à 94°. — *Diphénylmaléyl-glycocolate d'éthyle* (II), obtenu avec le dérivé sodé corr. et le chloracétate d'éthyle à 160° ; aig. jaune vert f. à 109°.



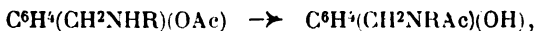
V. AUGER.

Sur les dérivés acylés de l'amide salicylique, et sur des combinaisons analogues; K. AUWERS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3506-3514; 29.7.1907). — Discussion d'un travail de Mc Connan et Titherley sur la formule de constitution du benzoate de salicylamide à p. f. élevé. Auwers a montré que ce corps doit être formulé $\text{HO.C}^6\text{H}^4\text{-CONH-COC}^6\text{H}^5$. Dans leur nouveau travail, les auteurs croient pouvoir admettre que ce composé est susceptible de prendre les formes tautomères :

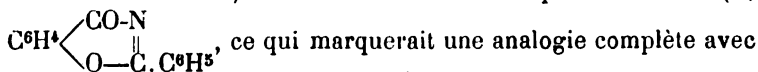


ce qui ferait ainsi trois formes isomériques, en comptant le benzoate $\text{C}^6\text{H}^5\text{-COOC}^6\text{H}^4\text{-CONH}^2$ (3).

L'auteur ne peut adopter cette manière de voir pour les raisons suivantes : 1° Le composé étudié, traité par le diazométhane, fournit un benzoate méthoxylé $\text{CH}_3\text{O-C}^6\text{H}^4\text{-CONHCOC}^6\text{H}^5$; comme les méthylations au diazométhane ne produisent pas de migrations, on expliquerait mal la formation de ce corps avec la formule (2). — 2° L'argument tiré de la difficulté de saponification par NH_3 n'est pas applicable; en tube scellé, il y a formation de $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{H}$ et $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})(\text{CONH}^2)$; ces deux comp. peuvent provenir d'un produit de la forme (1). — 3° Les irrégularités cryoscopiques observées par Mc C. et T. ne prouvent rien, car de nombreuses amides en font autant. Ainsi, on trouve des chiffres différant de 30 à 57 0/0 des chiffres théoriques, en opérant avec $\text{C}^6\text{H}^4\text{CONHCOCH}_3$, $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})\text{CONHCOCH}_3$ et $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OCOC}^6\text{H}^5)(\text{CONH}^2)$. — 4° Les analogies du composé étudié avec la « coumarazine », qui aurait une chaîne fermée analogue, sont nulles; la coumarazine elle-même n'a pas une formule sûre. — 5° La migration du groupe acyle, dans les transformations réciproques de (1) et (3), semble aux auteurs sans analogies. Il n'en est rien, et les exemples abondent. Exemples :



etc. — 6° La migration de la forme (1) à (3) observée par les auteurs ne peut, en effet, s'expliquer que par formation provisoire d'une chaîne fermée, mais celle-ci aurait bien plutôt la forme (2')



l'acétate de l'alcool o.-aminobenzylque. — 7° En éloignant le

groupe aminé de l'hydroxyle, on rend impossible le passage du groupe acylé de O à N. Ainsi l'auteur n'a pu obtenir la migration de l'o-benzoate de l'o-oxyphénylacétamide en n-benzoate.

Voici les comp. obtenus au cours de ce travail : *O-benzoate de p-oxybenzamide* (1) $C^6H^5CO^2.C^6H^4.CONH^2$ (4), aig. f. à 219°. *O-benzoate d'o-oxyphénylacétamide* $C^6H^5CO^2.C^6H^4.CH^2.CONH^2$, lamelles brillantes f. à 163°. Chauffé avec P^2O^5 , il fournit le *cyanure de benzoyl-o-oxybenzyle* $C^6H^5CO^2.C^6H^4.CH^2.CN$, aig. f. à 50°. Ce dernier, traité par la soude alcoolique, fournit le *cyanure d'o-oxybenzyle* $HO.C^6H^4.CH^2.CN$ en aig. f. à 118°. V. AUGER.

Contribution à l'étude des composés non saturés (V). Addition des mercaptans aux acides non saturés; Th. POSNER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4788-4794; 26.11.1907). — Voyez *Bull.* 3, t. 24, p. 44, 179; t. 26, p. 38, 73, 619; t. 28, p. 125, 607, 785; t. 30, p. 1193, 1303; t. 34, p. 664 et 1471. — I. *Dérivés des acides de la série acrylique.* — *Acide β-phénylsulfone-hydroacrylique* $CH^2(SO^2C^6H^5)CH^2CO^2H$. Le phénylmercaptan, condense sur l'acide acrylique, à froid, en solution acétique, donne un mercaptide qu'on oxyde au $KMnO^4$ en sol. dans CCl^4 ; lamelles argentées f. à 57°. — *Acide β-phénylsulfone-hydrocinnamique* $C^6H^5CH(SO^2C^6H^5)CH^2CO^2H$. La condensation avec l'ac. cinnamique a lieu en sol. acét. saturée de gaz HCl. Crist. f. à 172°. identiques au prod. déjà obtenu par l'action de l'ac. benzène-sulfonique sur l'ac. cinnamique. *Sel d'Ag*, ppté blanc. *Amide* f. à 121°. *Anilide* f. à 157°. *Ether éthylique*, aig. f. à 55°. Ces 3 derniers dérivés sont préparés en partant du chlorure de l'acide. — *Acide β-éthylsulfone-hydrocinnamique* $C^6H^5CH(SO^2C^2H^5)CH^2CO^2H$, obtenu comme le précéd., à 100°; crist. f. à 140°. — II. *Dér. cinnamiques substitués sur la chaîne grasse.* — *Ac. β-phénylsulfone-α-phénylhydrocinnamique* $C^6H^5CH(SO^2C^6H^5)CH(C^6H^5)CO^2H$, obtenu comme le précéd. en opérant à 130°; crist. f. à 234°.

III. *Dér. cinnamiques substitués dans le noyau.* — *Ac. β-phénylsulfone-o-nitrocinnamique* $NO^2-C^6H^4-CH(SO^2C^6H^5)CH^2CO^2H$. La cond. a lieu à 100°; crist. jaunes f. vers 158°. *Isomère méta*, crist. jaunes f. vers 170°. *Isomère para*, crist. jaunes f. à 198°. — *Acide β-phénylsulfone-o-méthylhydrocinnamique*. La cond. se fait à 120°; lamelles incol. f. à 165°. *Isomère méta* f. à 236°. *Isomère para* f. à 210.

V. AUGER.

Sur l'acide xanthophanique; C. LIEBERMANN et S. LIN-DENBAUM (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3570-3583; 7.8.1907). — Nous

n'analysons pas la partie théorique de ce travail; les auteurs n'ayant pas adopté définitivement les formules proposées, y reviendront dans la suite.

Acide résacétone-carbonique, $C^6H^3.(OH)^2(COCH^3)(CO^2H)$ (*End-säure*); cet acide a été déjà décrit dans une précédente note; on l'a purifié en passant par le sel de Ca et le faisant cristalliser dans l'acétone. Il crist. en aig. incol. f. à 256° ; il se décompose nettement, par sublimation, en CO^2 et résacétophénone. Sa *bromophénylhydrazone* f. à 243° . Son *éther méthylique* ($-CO^2CH^3$) obtenu par l'action du sel d'Ag sur ICH^3 , crist. en aig. f. à 125° . On en a préparé une *hydrazone* f. à 174° . — *Bromophénylhydrazone* $C^{16}H^{15}O^4N^2Br$. Aig. jaunes, f. à 224° . Ce produit a été aussi obtenu avec les « produits de transformation » des acides méthyl- et éthylxanthophaniques. On peut scinder cette cétone en sol. acétique par HCl, à 125° et on obtient alors un mélange de résacétophénone-carbonate de méthyle, et d'acide résacétophénone-carbonique. — *Action de HBr sur les « produits de transformation » des acides méthyl- et éthyl-xanthophaniques*. On obtient deux produits d'addition : $C^{16}H^{15}O^7Br$, en aig. jaune-citron f. à 188° (déc.), et $C^{17}H^{17}O^7Br$, aig. jaunes f. à 208° (déc.). L'eau ou l'alcool à l'éb. ramènent ces produits au composé prim. — *Hydrazone de l'acide éthylxanthophanique* $C^{12}H^{12}O^4N^2$; aig. incol. f. à 194° , sol. dans l'alcool avec fluorescence bleue. *L'acide méthylxanthophanique* donne de même une *hydrazone* f. à 220° . Ces deux hydrazones, traitées par HCl conc. à 110° , perdent leur groupe alcoylé et donnent un composé $C^{10}H^8O^4N^2$ f. à 332° . Par action de la semicarbazide sur l'ac. xanthophanique en sol. alcool., on obtient un produit identique à l'hydrazone de l'acide éthylxanthophanique, qui est ainsi un éther éthylique.

V. AUGER.

Sur l'acide glaucophanique (III); C. LIEBERMANN et H. TRUCHSÈSS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3584-3588; 7.8.1907). — « *Produit de transformation* » de l'acide éthylglaucophanique $C^{20}H^{18}O^9$. L'ac. est dissous dans $CHCl^3$, et mélangé avec une sol. méthylique de méthylate de Mg. Après quelques heures de contact le prod. cristallise. Aig. jaunes f. à 217° , un peu sol. en $CHCl^3$, sol. dans les alcalis à froid, en jaune. Le même composé est obtenu en opérant avec l'acide méthylglaucophanique. On a préparé avec ce composé les dérivés suivants : *Dérivé diacétylé* $C^{20}H^{16}(C^2H^3O)^2O^9$, crist. jaunes f. à 166° . *Dérivé triacétylé* $C^{20}H^{15}(C^2H^3O)^3O^9$. Aig. f. à 130° . *Composé* $C^{20}H^{17}BrO^8$ (avec l'acide et HBr gaz). Aig.

SOC. CHIM. 4^e SÉR., T. IV, 1908. — **Trav. étrang.**

95

orangées f. à 245°, déc. par l'eau en régénérant l'acide prim. *Composé* $C^{30}H^{16}Br^2O^9$ ou $C^{30}H^{16}Br^2O^9$, obtenu par bromuration de l'acide en sol. dans CS^2 . Crist. f. à 225° (déc.). *Hydrazone* $C^{30}H^{20}N^2O^8$. Aig. f. à 217° (déc.). *Bromophénylhydrazone* $C^{17}H^{17}N^2BrO^4$, aig. f. à 162°. — *Hydrazine et acide éthylglauconique*. Le produit obtenu par réaction en sol. alcool. crist. en aig. f. à 193°, que HI à l'éb. scinde en C^2H^5I et *composé* f. à 331°. Ces deux produits sont donc identiques à ceux que fournissent l'ac. éthyl- et méthylxanthophanique (voyez note précéd.). V. AUGER.

Sur l'acide ω -bromacétophénone-o-carbonique; S. GABRIEL (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4227-4239; 7.10.1907). — I. ω -Bromacétophénone-o-carbonate de méthyle $Br.CH^3COC^6H^4CO^2CH^3$, déjà décrit dans une note précéd. On peut l'obtenir directement en bromant l'ac. acétophénone-carbonique en sol. acétique, évaporant l'ac. acétique à 50° dans le vide, ajoutant au résidu CH^3OH , puis du gaz HCl à froid. On verse la sol. dans l'eau, puis on enlève le produit à l'éther; il cristallise par évaporation du solvant. — *Action de NH^3 sur la sol. alcoolique*; on a opéré à 30°, et obtenu un composé $C^9H^7NO^2$, lamelles f. à 177°; c'est probablement l'*aminométhylène-phtalide* C^6H^4 $\begin{matrix} \diagup C=CH.NH^2 \\ \diagdown O \end{matrix}$ ou C^6H^4 $\begin{matrix} \diagup CH=CH=NH \\ \diagdown O \end{matrix}$ dont

on a préparé l'*oxime* f. à 155°, identique à celle qui a été déjà préparée avec l'oxyméthylène-phtalide. Sous l'influence de HCl conc. à 0°, l'aminométhylène-phtalide échange partiellement son $-NH^2$ contre $-OH$ en donnant l'oxyméthylène-phtalide; une autre portion est transformée en un *isomère* (?) $C^9H^7NO^2$ fusible à 207° (déc.). — *Action de NH^3 en sol. aq.* En agitant l'éther méthylique prim. avec une sol. diluée de NH^3 , on obtient deux composés :

1° L'*amide ω -amino-acétophénone-o-carbonique* C^6H^4 $\begin{matrix} \diagup COCH^2NH^2 \\ \diagdown CONH^2 \end{matrix}$

qui est d'abord isolée à l'état de *bromhydrate*, sous forme de crist. tab. t. sol. en Aq. La base libre est obtenue par l'action de Ag^2O . Elle crist. de la sol. acétonique et f. à 145°. Son picrate f. vers 215° (déc.). 2° Un *composé* C^9H^5NO de constitution inconnue, crist. de l'aniline bouillante en aig. orangées. — II *Acide ω -bromacétophénone-o-carbonique*. *Action de NH^3 aq.* On obtient principalement l'« *isomère* » $C^9H^7NO^2$ f. à 207°, cité plus haut. *Action de KCN.* On continue ici l'étude du produit $C^{19}H^{13}NO^6$, mentionné dans une note précédente. NaOH diluée déc. ce cyanure en donnant principalement de l'oxyméthylène-phtalide. L'ac. acétique à l'éb. ou HCl conc. froid, fournissent une

lactone $C^{19}H^{12}O^7$, en crist. tab. f. à 245° (déc.), insol. en Aq., distillable dans le vide, sol. sans déc. dans NO^3H à chaud et dont voici les propr. : *Action de la potasse* à 33 0/0. En dissolvant à froid la lactone, et saturant après 1 h. par HCl , on obtient un précipité cristallin d'acides lactoniques dont on prépare les sels de NH^4 . L'un de ces sels ammoniacaux est presque insol. en Aq; on en retire l'acide α -lactonique $C^{19}H^{14}O^8$. L'autre, soluble, fournit par acidulation l'acide β -lactonique, isomérique. *Acide α* . Poudre crist. f. à 200° , insol. dans l'eau, même à chaud. Son sel de NH^4 est peu sol. dans l'eau froide. *Sel de Ba* crist., insol. en Aq. Traité par l'ac. acétique bouillant, cet acide se transforme en *isolactone* $C^{19}H^{12}O^7$, f. à $198-194^{\circ}$, différente de la lactone prim. — *Acide β* . Aig. aplaties, t. sol. dans l'eau chaude, f. vers $180-190^{\circ}$. L'acide acétique à l'éb. le ramène à la lactone prim. — *Lactone f. 245° et baryte*. 1) à froid. En opérant avec une sol 1/2 N. de baryte, on obtient un mélange de 2 ac. : l'un est l'acide α -lactonique déjà décrit, l'autre un acide γ -lactonique $C^{19}H^{14}O^8.1\frac{1}{2}H^2O$, f. vers 190° . Soumis à l'éb. avec l'ac. acétique, il redonne la lactone prim. 2) à chaud. En opérant l'hydrolyse au B-M. on obtient des produits de scission tels que l'acide formique et l'acide phtalido-carbonique. — *Action de P^2O^5 sur la lactone f. 245°* . En opérant à 160° avec 2 p. de P^2O^5 , on obtient un composé $C^{19}H^{10}O^8$ f. à 262° , actuellement à l'étude.

V. AUGER.

Contribution à l'étude de la synthèse de phénols-alcools par la réaction de Lederer-Manasse ; K. AUWERS (D. ch. G., t. 40, p. 2524-2537 ; 17.5.1907). — *Influence des condensants. Formation de dérivés du diphénylméthane*. Les alcalis forts, tels que $NaOH$, facilitent la formation de dérivés para, tout au moins pour les homologues du phénol. On sait que cette réaction donne souvent des produits du type $OHR-CH^2-ROH$, provenant probablement de l'action du phénol-alcool $OH.R.CH^2OH$ d'abord formé, sur une 2^e mol. de phénol $HR-OH$, en présence de l'alcali. On remarque que, dans certains cas, la formation du dér. du diphénylméthane est à peine sensible en opérant à froid, ou avec la chaux éteinte, tandis qu'à chaud, surtout avec $NaOH$, il s'en fait une grande quantité. Ainsi on obtient facilement le *tétraméthyl-3.5.3'.5'-dioxo-2.2'-diphénylméthane* $H^2C : [C^6H(OH)(CH^3)^2]^2$ par cond. à chaud de l'as-*m*-xylénol avec CH^2O et $NaOH$ diluée. Aig. f. à 145° . Cela dépend aussi du phénol mis en œuvre Avec certains, on n'obtient dans tous les cas que des dér. du diphénylméthane.

Ainsi : le vic-*m*-xylénol donne exclusivement le *tétraméthyl-2.5.3'. 5'-dioxy-4.4'-diphénylméthane* $\text{H}^2\text{C}[\text{C}^6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{CH}_3)]^2$, aig. f. à 175° dont le *dérivé diacétylé* f. à 142°. — *Cas où la réaction n'a pas lieu*. Le *p*-bromo-*o*-crésol ne réagit dans aucune condition sur CH_3O . On n'a actuellement aucune indication pour déterminer la cause de cet empêchement. — *Formation d'alcools polymériques*. Les phénols sont susceptibles de s'unir plusieurs fois au groupe CH_3O en donnant ces alcools : ainsi en traitant le *p*-crésol par CH_3O et NaOH, même sans employer un excès d'aldéhyde on obt. l'*o-o*-diméthylol-*p*-crésol $\text{C}^6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})^2\text{OH}$ 1.3.5.4 en crist. f. à 134°, que Lederer a déjà obtenu, mais qu'il a pris pour une homosalignéine isomérique ; on a préparé son bromure $\text{CH}_3.\text{C}^6\text{H}_2(\text{OH})(\text{CH}_2\text{Br})^2$ par l'action du gaz HBr en sol. acétique aig. f. à 116°. L'action du brome le transforme en *tétrabromo-3.5.2'.6-mésitol* $\text{CH}_3.\text{C}^6\text{Br}_2(\text{OH})(\text{CH}_2\text{Br})^2$, aig. f. à 66°. Chauffé avec Br et un peu d'eau, ce bromure se transforme en bromure de tétrabromo-*p*-oxybenzyle par scission des deux chaînes latérales en ortho du groupe OH.

Condensation du m-xylénol sym. On obtient, en traitant ce phénol par CH_3O et NaOH, un mélange dont on a retiré 3 produits : 1° *Alcool p-oxy-hémimellithylique* $\text{HO}-\text{C}^6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2\text{OH})$ aig. sol. dans l'eau chaude, f. à 175°. 2° *Dialcool du m-xylénol* $\text{H}(\text{O}).\text{C}^6\text{H}(\text{CH}_2\text{OH})^2(\text{CH}_3)^2$, prismes ou lamelles f. vers 135°. 3° *Dialcool du di-xylxylméthane* $\text{H}^2\text{C}[\text{C}^6\text{H}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_3)^2]^2$, aig. f. à 233°.

V. AUGER.

Sur les acides naphthalène-dicarboniques 2.6 et 2.7 ; F. KAUFLE et O. THIEN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3257-3262 ; 4.6. 1907). — Etude physicochimique de la *saponification des éthers diméthyliques de ces acides*. On a opéré à 37°, avec une sol. méthylalcool. de KOH. La marche de la saponification est identique avec les deux éthers. On a effectué de même la *saponification des o-, m- et p-phthalates de méthyle*. L'*o*-éther se saponifie assez lentement ; les éthers *m* et *p* se saponifient de façon identique, et plus rapidement que l'*o*.

Saponification des di-cyanures naphthaléniques 2.6 et 2.7. — L'isomère 2.7 est plus rapidement saponifié en sol. amylicalcool. + KOH ; on a de même saponifié les *o-, m- et p-dicyanures benzéniques* ; la vitesse de saponification décroît de l'isomère méta, à l'ortho, puis au para.

Voici la description des produits nouveaux obtenus au cours du travail : *Naphtalène-dicarbonate-2.6 de méthyle*, crist. f. à 191°.

L'isomère 2.7 f. à 136° . — Acide naphthalène-cyano-carbonique-2.6 $C^{10}H^6(CN)(CO^2H)$ et isomère 2.7, crist. incol. sublimant au-dessus de 300° (déc.). — Diamide naphthalène-dicarbonique-2.6 $C^{10}H^6(CONH^2)^2$ et isomère 2.7, poudres crist., sol. en $C^6H^5NO^2$ à l'éb., fusibles au-dessus de 320° . — Dianilide naphthalène-dicarbonique-2.6 $C^{10}H^6(CONHC^6H^5)^2$, lamelles f. au-dessus de 320° . Isomère 2.7, lamelles f. à 298° .

V. AUGER.

Sur les constituants principaux de la laque du Japon; R. MAJIMA et S. CHO (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4390-4393; 11.1907). — L'acide urushique forme de 60 à 80 0/0 de la laque du Japon, suivant la nature de la plante et l'époque de sa récolte. Il a été purifié par la méthode de Miyama (*Japanischer Amtsbericht*, Oct. 1906, n° 7000), qui consiste à reprendre la portion de la laque soluble dans l'alcool par l'éther de pétrole; la partie soluble renferme 79,65 0/0 de C et 9,75 0/0 de H. La distillation sèche de cet acide fournit du méthane, de l'hexane, de l'hexylène, de l'heptane, de l'heptylène, de l'octane, de l'octylène, les carbures $C^{14}H^{28}$, $C^{14}H^{26}$, de la pyrocatechine, et de faibles quantités d'acides gras et de CO^2 . Parmi les produits d'oxydation nitrique on a isolé les ac. oxalique, succinique et subérique. La méthylation et l'acidylation montrent que la majeure partie (5/6 au moins) de l'oxygène renfermé dans l'acide urushique se trouve sous la forme d'oxydryle phénolique.

P. CARRÉ.

Recherches sur la scyllite; J. MULLER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1821-1826; 5.1907). — Etude de la scyllite retirée par Staedeler et Frerichs des Plagiostomes (*Scyllium canicula*, *Spinax Acanthias*, *Raja Batis*, etc.) (*Journ. f. prakt. Ch.* t. 73, p. 48). La scyllite $C^6H^{12}O^6$, cristallise en prismes monocliniques f. un peu au-dessus de 339° , très peu sol. dans H^2O ; elle est inactive. Après évaporation avec NO^3H , elle donne une coloration rouge avec $CaCl^2$ (comme l'inosite). Elle fournit un dérivé hexacétyle $C^6H^6(C^2H^3O^2)^6$, f. à temp. élevée. La scyllite doit donc être une inosite inactive.

P. CARRÉ.

Sur l'acide diamino-1.4-hexahydrotéréphtalique; N. ZELINSKY et N. SCHLESINGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2888-2890; 10.6.1907). — Le diamino-nitrile $C^6H^8(NH^2)^2(CN)^2$, correspondant à cet acide, est obtenu en traitant la cyclohexanedione-1.4 par NH^4Cl et CNK en sol. aq. La sol. s'échauffe d'elle-même et par refroidissement le nitrile cristallise en feuillets onctueux, f. à 195° (déc.). On le saponifie en le dissolvant en H^2SO^4 , chauffant

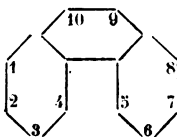
au B.-M. après 24 h. de contact et versant dans l'eau froide. Le sulfate de l'acide aminé cristallise de la sol. évaporée. En neutralisant ce sel par la quantité calculée d'alcali, on obtient l'*acide diamino-1.4-hexahydrotéréphtalique* $C^6H^8(NH^2)^2(CO^2H)^2$, poudre crist., ins. en aq., infusible même à 300° , sol. dans les acides minéraux et dans les alcalis, pouvant cristalliser de sa sol. ammoniacale.

V. AUGER.

Sur l'*acide dioxy-1.4-hexahydrotéréphtalique*; N. ZELINSKY et N. SCHLESINGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2890-2891; 10.6.1907). — Le dioxynitrile $C^6H^8(OH)^2(CN)^2$, correspondant à l'acide, a été obtenu en traitant la cyclohexanedione-1.4 par une sol. de KCN et par HCl conc. Crist. f. à 153° , peu sol. dans l'eau, l'alcool et l'éther. Après saponification par H^2SO^4 au B.-M., la solution additionnée d'eau laisse déposer l'acide en aiguilles. — *Acide dioxy-hexahydrotéréphtalique* $C^6H^8(OH)^2(CO^2H)^2$, aig. peu sol. à froid dans l'eau, f. à 122° , sublimables. Le sel de Ba crist. avec 3 aq.

V. AUGER.

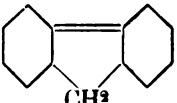
Sur les hydrophénanthrènes (XXI^e note); J. SCHMIDT et R. METZGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4240-4257; 9.10.1907). — Le phénanthrène donne naissance aux dérivés hydrurés, soit par l'action de Na en présence d'alc. amylique (1) ou de HI et P rouge (2), soit enfin par la méthode Sabatier-Senderens (3). On arrive ainsi jusqu'au dodécahydrophénanthrène; le *perhydrophénanthrène* de Liebermann et Spiegel *n'existe pas*. Les auteurs réunissent les résultats obtenus en 2 grands tableaux qui ne peuvent être résumés ici. Notation :



Dihydro-9.10-phénanthrène, $C^{14}H^{12}$, obtenu par les procédés (1) et (3), le dernier à 200° . Lamelles incolores f. à 94° , éb. 312° , sol. dans les mêmes solvants que le phénanthrène. Br est sans action sur lui à froid, ce qui indique bien la saturation de la liaison éthylenique 9.10. *Picrate* caractéristique, en aig. rouge brique f. à 136° . — *Tétrahydrophénanthrènes* $C^{14}H^{14}$. On connaît deux isomères de constitution inconnue. Suivant toute probabilité, ce sont les dér. 2.7.9.10 et 4.5.9.10. On les désigne provisoirement par α et β . — *Dérivé α* préparé suivant (1). Liquide cristallisant à basse

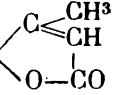
temp. et f. à -5° . $D^{20}_D=1.08$; $n^{20}_D=1.582$. *Picrate* en aig. orangées f. à 106° . — *Dérivé β* . Obtenu par la méthode (2) à 150° . Liquide bouillant à 303° sous 737 mm., crist. à froid et fondant à -4° . Il ne fournit pas de picrate. — *Hexahydrophénanthrène* $C^{14}H^{16}$. Préparé suivant (2) à 190° ; huile bouillant à 290° sous 737 mm.; ne fournit pas de picrate. — *Octohydrophénanthrène* $C^{14}H^{18}$. Préparé suivant (2) à 200° . Huile bouillant à 283° sous 741 mm. Pas de picrate. — *Décahydrophénanthrène* $C^{14}H^{20}$. Obtenu à 265° par la méthode (2). Huile bouillant à 275° sous 737 mm. Pas de picrate. — *Dodécahydrophénanthrène* $C^{14}H^{22}$. Obtenu comme le précéd. en chauffant longtemps avec excès de IH. Huile bouillant à 268° sous 737 mm.; il ne donne pas de picrate. — La méthode (3) n'a pu fournir, dans les conditions les plus variées, que du dihydro-9.10-phénanthrène. V. AUGER.

Hydrogénation du fluorène; J. S. SCHMIDT et R. MEZGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4566-4570; 7.11.1907). — Tous les essais faits en vue d'hydrogéner plus ou moins complètement le fluorène ont abouti au même résultat : la formation exclusive de *décahydrofluorène*

drofluorène , $C^{13}H^{20}$. Les résultats les meilleurs

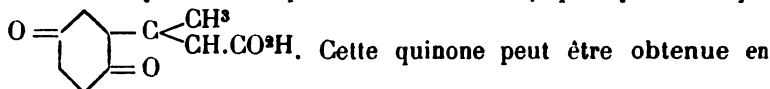
sont obtenus avec IH(d 1,96) et P rouge, à 175° pendant 10 h. Huile. Eb. 258° sous 737 mm.; $d^{20}_D=1.012$; $n^{20}_D=1.506$. Des essais faits pour obtenir le *perhydrofluorène* de Liebermann et Spiegel ou l'*octohydrofluorène* de Guye ont toujours conduit au dérivé déca. On devra donc rayer ces deux produits de la littérature chimique. Les essais d'hydruration à 150° par la méthode Sabatier et Senderens, ou par l'action de Na sur la sol. amylique n'ont également donné que du décahydrure. V. AUGER.

Sur la méthyl-4-oxy-6-coumarine et l'acide β -quinoylcrotonique; W. BORSCHÉ (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2731-2736; 29.5.1907).

— *Méthyl-4-oxy-6-coumarine* HOC^6H^4 . Produit de con-

densation de l'hydroquinone avec l'acétylacétate d'éthyle en présence de H^2SO^4 conc. On obtient, avec 25 0/0 de rendement, le prod. en crist. jaunes sol. dans l'alcool, f. à 243° . On en a préparé quelques dérivés : *Acétate*, par éb. avec l'anhyd. acétique. Aig. incol. f. à 138° . — *Dérivé dibromé-5.7*, $C^{10}\text{H}^6\text{O}^3\text{Br}^2$, par bromu-

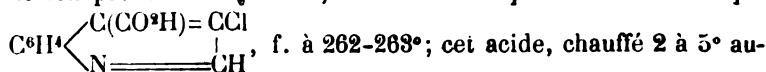
ration en sol. acétique. Aig. f. à 202°. — *Dérivé nitré-7* $C^{10}H^7O^3.NO^2$, par nitration en sol. sulfurique. Aig. jaunes f. à 210°, dont le *benzoate* f. à 166°. — *Dérivé dinitré-5.7* $C^{10}H^6O^3(NO^2)^2$, obtenu en même temps que le précéd. Aig. orangées f. à 219°, sol. en bleu-violet dans les carbonates alcalins. — *Acide β-méthyl-dioxy-2.5-cinnamique* $(HO)^2C^6H^3.C(CH^3):CH.CO^2H$; ce produit d'hydrolyse peut être obtenu en faisant bouillir la méthyl-4-oxy-6-coumarine avec NaOH à 10 0/0 en présence de poudre de zinc. Crist. f. à 156° (déc.). Par éb. avec l'anhyd. acétique il donne l'acétate de l'oxycoumarine primitive. — *Acide β-quinoylcrotonique*



traitant par la quantité théorique de bichromate, la sol. sulfurique de l'acide méthyldioxycinnamique corr. décrit plus haut. La quinone crist. dans C^6H^6 , se présente en aig. orangées f. à 167° (déc.). SO^2 en sol. aq. la transforme en *quinhydrone* bleu-noir. On a aussi préparé avec la quinone : sa *phénylsemicarbazone* ou *acide β-(p.-oxybenzène-azoformanilide)-crotonique* (p) $OH.C^6H^3 \begin{matrix} C(CH^3)=CH.CO^2H \\ N=N-CONH.C^6H^5 \end{matrix}$, par l'action du chlorhydrate de phénylsemicarbazide. Poudre crist. rouge f. à 105°. *Acide β-oximino-quinoylcrotonique* (p) $HO.N=C^6H^3 \begin{matrix} C(CH^3)=CH.CO^2H \\ O \end{matrix}$ obt. par l'act. de $NH^2OH.HCl$. Aig. jaunes f. à 180°. — L'ac. *β-dianilino-quinoylcrotonique* (4) $O=C^6H(NHC^6H^5)^2 \begin{matrix} C(CH^3)=CH.CO^2H \\ O \end{matrix}$, obtenu par l'action de l'aniline au B.M. Aig. à reflets rouge-bleu f. à 232° (déc.).

V. AUGER.

Action du chloroforme et de la potasse sur le scatol ;
A. ELLINGER et C. FLAMAND (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4388-4390; 12.1906). — Par action du chloroforme et de l'éthylate de soude sur le scatol, Magnanini [*Bull.* (2), t. 49, p. 647; 1888] a préparé une chlorométhylquinoléine qu'il envisage comme étant la β-chlorolépidine. Les auteurs ont préparé ce composé par action du chloroforme et de la potasse. Ils ont démontré sa constitution par l'étude de son produit d'oxydation, l'*acide chloroquinoléine-carbonique*



f. à 262-263°; cet acide, chauffé 2 à 5° au-dessus de son point de fusion, fournit la β-chloroquinoléine, identifiée par son *chloraure*, f. à 183°, et par son iodométhylate.

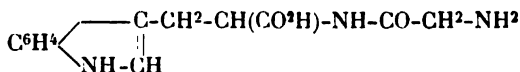
Le produit de Magnanini est donc bien la β -chlorolépiline (ou chloro-3-méthyl-4-quinoléine).

P. CARRÉ.

Synthèses de polypeptides; dérivés du tryptophane; E. ABDERHALDEN et M. KEMPE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2737-2750; 6.1907). — Le tryptophane retiré de la caséine par la méthode d'Hopkins et Cole (*Bull.* (3), t. 26, p. 272; 1901), donne $\alpha_D^{20} = +6^{\circ},06$ en solution aqueuse et $\alpha_D^{20} = +1^{\circ},31$ dans HCl normal.

Le *chlorure du tryptophane*, préparé par la méthode de E. Fischer, condensé avec l'éther de la glycine fournit un dipeptide, séparé par l'intermédiaire de son sulfate double de Hg; la *d-tryptophanyleglycine* $C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup \text{C-CH}_2\text{-CH(NH}^2\text{)-CO-NH-CH}^2\text{-CO}^2\text{H} \\ \diagdown \text{NH-CH} \end{array}$

ppte de sa solut. alcoolique par l'éther en aig. microscopiques f. à 180° ; $\alpha_D^{20} = +78^{\circ},7$; sol. dans l'eau et l'alcool, peu sol. dans l'éther, l'acétone et l'éther acétique. — La condensation du tryptophane avec le chlorure de l'acide monochloracétique fournit le *chloracétyl-d-tryptophane*, crist. dans H^2O en lamelles f. à 159° , $\alpha_D^{20} = -32^{\circ},9$, que l'ammoniaque transforme en *glycyl-d-tryptophane*



crist. dans H^2O en lamelles f. à 302° ; $\alpha_D^{20} = +21^{\circ},45$; saveur amère.

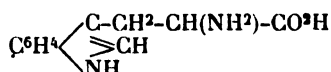
— Le *d- α -bromopropionyl-d-tryptophane* (chlorure de *d- α -bromopropionyle* + tryptophane) se ramollit à 65° et f. à 72° ; l'ammoniaque le transforme en *d-alanyl-d-tryptophane*, subst. non crist., amère, très sol. dans H^2O , commençant à se décomposer à 125° , déc. complètement à 150° ; $\alpha_D^{20} = +18^{\circ},65$; sel de $Cu C^{14}H^{15}N^3O^3Cu$, crist. dans l'alcool dilué avec 2 $1/2 H^2O$. — Le *d- α -bromisocaproyl-d-tryptophane* (chlorure de *d- α -bromisocaproyle* + tryptophane), aig. f. à 118° , $\alpha_D^{20} = +27^{\circ},1$, traité par l'ammoniaque, fournit le *l-leucyl-d-tryptophane* $C^{17}H^{23}N^3O^3 + H^2O$, ppté de sa solution alcoolique par l'éther, se ramoll. à 130° et f. à 148° ; $\alpha_D^{20} = +4^{\circ},48$. — Le *d- α -bromisocaproylglycyl-d-tryptophane* (chlorure de *d- α -bromisocaproyle* + glycyltryptophane) se ramollit à 60° et f. vers $90-98^{\circ}$; $\alpha_D^{20} = +54^{\circ},47$. Le *l-leucylglycyl-d-tryptophane* $C^{15}H^{16}N^4O^4$, est une masse amorphe peu sol. dans l'eau, insol. dans l'alcool, décomp. à 234° ; $\alpha_D^{20} = +32^{\circ},3$.

P. CARRÉ.

Constitution du groupe indol dans l'albumine; synthèse du tryptophane racémique; A. ELLINGER et C. FLAMAND (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3029-3033; 7.1907). — La condensation de

l'ald. indol-carbonique-3 avec l'acide hippurique fournit une azlactone $C^8H^6N-CH=C$ $\begin{matrix} \diagup N=C-C^6H^5 \\ \diagdown CO-O \end{matrix}$ identique à celle qui se forme

dans l'oxydation du tryptophane; elle crist. avec une mol. $CHCl_3$ en prismes qui se ramollissent à 202° et f. à 220° ; chauffée avec un excès de $NaOH$ à 1 0/0 elle conduit à l'acide α -benzoylamino-indolylacrylique $C^8H^6N-CH=C(NH-CO-C^6H^5)-CO^2H$, crist. dans l'alcool en prismes qui se colorent en jaune à 228° , f. à $232-234^\circ$ et se décomp. à 235° . La réduction de cet acide par Na et l'alcool, suivie de la séparation du reste benzoyle par l'eau, fournit le *tryptophane racémique*, composé dont les propriétés sont les mêmes que celles du tryptophane préparé au moyen de la caséine. Ces réactions confirment, pour le tryptophane, la formule



P. CARRÉ.

Sur les dérivés du [p-méthylphénylhydrazone]-mésoxalate de méthyle; C. BULOW et R. WEIDLICH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4326-4332; 17.10.1907). — Du travail qui suit, et des faits analogues déjà connus, on peut tirer la règle suivante : Les acylhydrazines de toutes espèces se combinent avec le diacétylsuccinate d'éthyle, en sol. acétique, et donnent des dérivés dans lesquels, à la place du groupe hydroxyle du carboxyle, se place le reste monovalent *n-imino-1-diméthylpyrroldicarbone-3.4-diéthyle*.

p-Méthylphénylhydrazone-monohydrazide-mésoxalate acide de méthyle $CH^3.O^2C.C[=N.NH.C^6H^4CH^3]CONH.NH^2$, aig. jaunes f. à 160° , obtenues par mélangement des sol. alcool. d'hydrate d'hydrazine et de *p*-méthylphénylhydrazone-mésoxalate. Dérivé acétylé (NH^2 remplacé par $-NHCOCH^3$), aig. jaunes f. à 186° , obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur le précédent. — Dérivé benzylidénique ($-NH^2$ remplacé par $-N=CH.C^6H^5$), aig. jaunes f. à 163° .

[*p-Méthylphénylhydrazone*] - [*mono-imino-1.5-diméthyl-2.5-pyrroldicarbone-3.4*]-mésoxalate acide de méthyle

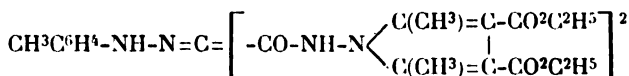


obtenu par condensation du diacétylsuccinate d'éthyle sur la monohydrazide prim., en sol. acétique add. de qq. gouttes d'eau,

et à l'Eb. ; aig. jaunes f. 162°. — *p*-Méthylphénylhydrazone-dihydrazide mésoxalique



aig. jaunes f. à 196° ; obtenue dans les eaux-mères de la préparation du 1° prod. décrit ici, ou bien, avec meilleur rendement, dans cette même préparation, en employant un excès d'hydrazine et à chaud. Dérivé diacétylé, poudre jaune f. à 247°. — *p*-Méthylphénylhydrazone-mésoxalyl-bis-[imino-1-diméthyl-2.5-pyrroldi-carbonate-3.4 d'éthyle]



obtenu comme le composé analogue décrit plus haut, avec la dihydrazide prim. ; aig. jaunes f. à 241°. — *p*-Méthylphénylhydrazone-

pyrazolidone-3.5 $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4\text{NH}-\text{N}:\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{NH} \\ \diagdown \text{CO}-\text{NH} \end{array}$. Se trouve dans les

eaux-mères de la prép. de la dihydrazide ; on la prépare plus facilement en chauffant 12 h. à l'ascendant la sol. alcool. de méthylhydrazone-mésoxalate d'éthyle avec Q.Th. d'hydrazine ; crist.

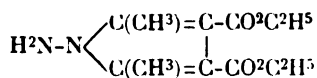
jaunes f. 267°. Dérivé diméthylé-1.2 $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{CH}^3 \\ -\text{N}-\text{CH}^3 \end{array}$, obtenu par l'action

du sulfate de méthyle sur la sol. alcaline de la pyrazolidone ; aig. rouges f. à 170°.

V. AUGER.

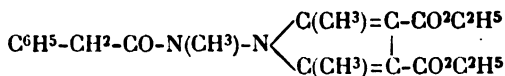
Contribution à l'étude du groupe aminé fixé à l'atome d'azote des dérivés hétérocycliques ; C. BULOW et E. KLE-MANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4749-4760 ; 7.11.1907). — Après avoir passé en revue quelques représentants de ce genre, les auteurs posent la règle suivante : Tandis que le groupe aminé fixé sur le carbone appartenant à une chaîne carbo- ou hétéro-cyclique se trouve transformé par le nitrite de sodium en groupe diazonium, le groupe aminé fixé sur un atome d'azote de ces mêmes chaînes est détaché sous la forme d'oxydule d'azote, et remplacé par un atome d'hydrogène.

n-Aminodiméthyl-3.5-pyrroldicarbonat-3.4 d'éthyle



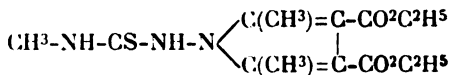
Action de NO^2H . On a opéré en sol. acide et obtenu le dimé-

thyl-2.5-pyrroldicarbonat-3.4 d'éthyle. Dérivé benzylidénique $C^{10}H^{22}O^4N^2$, obtenu avec le dérivé *n*-aminé et C^6H^5CHO en sol. alcool. à l'ascendant; crist. incol. f. à 49° . *Dérivé p-oxybenzylidénique* $C^{10}H^{22}O^4N^2$, crist. f. à 154° . *Dérivé diméthyl-méthylénique* $[(CH^3)^2 : C :]$; se forme par cond. du produit *n*-aminé avec l'acétone, à 100° ; huile Eb. vers 250° sous 69 mm. *Dérivé méthyl-phényl-méthylénique* $(\frac{C^6H^5}{CH^3} > C :)$, obtenu par éb. du produit *n*-aminé avec l'acétophénone, en sol. alcool. à l'ascendant. *Dérivé formylé*, act. de l'ac. formique à l'éb.; aig. f. à 139° . On l'obtient aussi facilement en traitant la formylhydrazine $OCH.NH.NH^2$ par le diacétylsuccinate d'éthyle. On peut saponifier un de ses groupes $CO^2C^2H^5$ et obtenir l'éther-acide corr. par action de $NaOH$ diluée. Ce dernier fond à 150° (déc.). — *n-Phénylacétylamino-triméthyl-1.2.5-pyrroldicarbonat-3.4 d'éthyle*



obtenu en traitant par le sulfate de méthyle; le dérivé correspondant non méthylé (NH au lieu de NCH^3) crist. tab. f. à 82° .

Action des sénévolés sur le produit non aminé. — n-Méthylthio-urée-[diméthyl-2.5-pyrroldicarbonat-3.4 d'éthyle]



obtenu avec le méthylsénévol en sol. alcool. à l'éb.; crist. f. à 190° . — *N-allylthio-urée*, f. à 192° . — *α-Naphtylthio-urée*, f. à 183° .

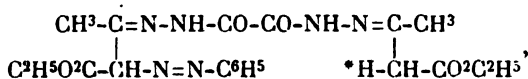
V. AUGER.

Sur les dérivés azoïques des bis-(éther cétocarbonique-1.3)-oxalhydrazones; C. BULOW (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3787-3798; 25.6.1907). — Curtius avait cru que les dérivés obtenus par condensation de la phénylhydrazine acétylée ou de ses homologues, avec l'acétylacétate d'éthyle, étaient toujours des hydrazones et ne pouvaient se condenser en pyrazolones. Bülow a montré la possibilité de cette seconde condensation; il s'occupe ici de l'action

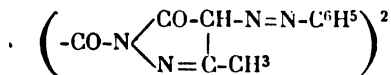
des chlorures de diazonium sur le groupement $\begin{matrix} R'-C-CH^2-CO^2R' \\ | \\ N-NH.CO^2R. \end{matrix}$

En sol. acétique, il y a condensation sur le CH^2 qui se trouve placé entre les groupes acyl-hydrazone et carbéthoxylique (suit une polémique au sujet d'un article de Curtius, Darapsky et Müller, que nous ne pouvons résumer ici).

[Aniline-azo-acétylacétate d'éthyle]-(acétylacétate d'éthyle)-oxalodihydrazone



crist. jaunes f. vers 155°, sol. dans l'alcool, obtenus par condensat. de la bis-(acétylacétate d'éthyle)-oxalhydrazone avec le chlorure de diazonium, en sol. acét. et alcool.; sol. en jaune dans les alcalis, reprécipité par CO². — Bis-[(aniline-azo)-acétylacétate d'éthyle]-oxalodihydrazone (H* remplacé par -N=N.C⁶H⁵). On l'obtient : 1° en chauffant à l'ascendant une sol. alcoolo-aq d'aniline-azo-acétylacétate d'éthyle et de dihydrazide oxalique; 2° en opérant en sol. acétique; 3° dans la préparation de l'hydrazone précédente, en employant une assez forte quantité d'alcool pour que, le produit intermédiaire ne se précipitant pas immédiatement, l'action du chlorure de diazonium soit complète. Crist. jaunes. Se ramollit et mousse vers 215° en perdant de l'alcool, puis se solidifie et fond définitivement à 256°. Soumis à l'éb. avec une sol. acét. de phénylhydrazine, il y a scission de la mol. et form. de phényl-1-méthyl-3-(aniline-azo)-4-pyrazolone et oxaldihydrazide. — Oxalyl-bis-[méthyl-3-(aniline-azo)-4-pyrazolone-5] 1.1

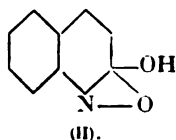


obtenue par chauffage du comp. précédent pendant 15 min. à 225°. Il y a départ de 2C²H⁵OH et form. de la pyrazolone corr. Poudre crist. jaune rouge à peine sol. dans l'ac. acét. froid. Sol. à chaud dans la pyridine. La constitution de ce composé est démontrée par sa sapon. par KOH ou la pyridine; on isole alors de l'ac. oxalique et la méthyl-3-(aniline-azo)-3-pyrazolone-4.

V. AUGER.

Action de l'éther benzoylacétique sur l'acide anthranilique;
St. V. NIEMENTOWSKI (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4285-4294; 7.10.1907).
 γ-Phénylamino-α-oxy-quinoléine. On chauffe 2 mol. d'ac. anthranilique et 1 mol. de benzoyl-acétate d'éthyle pendant 80 h., de 140° à 170°. Il part CO² et de l'alcool. Le produit est d'abord traité par la soude pour enlever l'acide, et le résidu cristallisé dans l'alc. méthylique. On obtient ainsi deux composés : le 1^{er}, très soluble, est le γ-oxy-α-phényl-β-quinoléine-carbonate d'éthyle f à 262°; le second est la γ-phénylamino-α-oxyquinoléine (I). Crist. de l'acétone en tablettes blanches f. à 318°. Dans CH³OH, on

obtient des cristaux avec 1 mol. CH^3OH .; dans $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$, les cristaux contiennent 1 mol. $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$. Son *chlorhydrate* crist. en aig. déc. vers 160° - 165° .



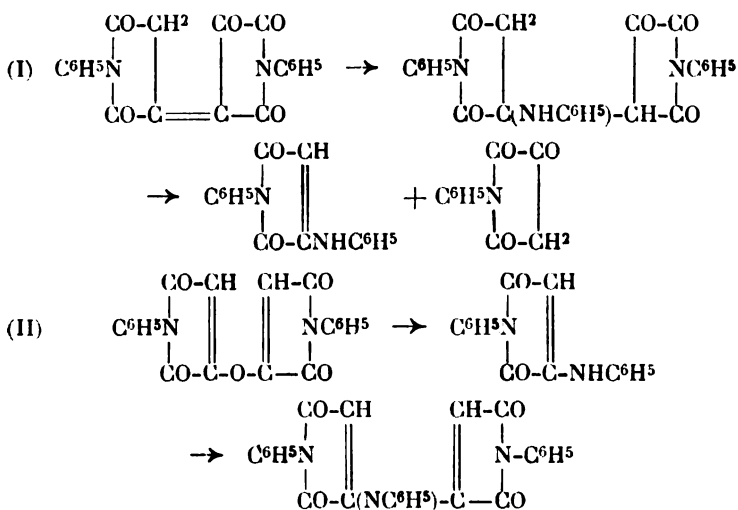
Fixation de la formule de constitution. L'alcaloïde chauffé avec HCl conc. à 180 - 200° a fourni : de l'aniline, NH^3 et du γ -oxycarbostyryle. Le produit prim. est donc une anilide de l'oxycarbostyryle, mais il fallait savoir lequel des 2OH était substitué par NHC^6H^5 . Pour cela, on a enlevé le groupe OH en distillant la substance prim. sur la poudre de zinc en opérant dans le vide : on a ainsi obtenu la γ -phénylaminoquinoléine, ce qui fixe la position de l'OH en α . D'autre part, le prod. prim., transformé en *chlorure* par PCl^5 (Cl remplace OH) réagit sur l'aniline en fournissant l' α - γ -dianilinoquinoléine. La γ -phénylamino- α -chloroquinoléine, $\text{C}^{15}\text{H}^{11}\text{ClN}^2$, f. à 156° . Aig. incol. Son *chlorhydrate* crist. en lamelles jaunes f. à 247° .

Remarques générales. 1° Le mécanisme de la formation de la quinoléine étudiée semble être le suivant : 1 mol. d'acide anthranilique est scindée en $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ et CO^2 et l'autre mol. forme avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ l'*o*-aminobenzanilide. C'est cette dernière qui réagirait ensuite sur le benzoylacétate d'éthyle ou sur son produit de décomposition, l'acétate d'éthyle. — 2° L'auteur attire l'attention des chimistes sur les avantages que peut présenter, dans certains cas, la distillation sur la poudre de zinc, avec emploi du vide. — 3° Friedlander et Ostermaier ont obtenu en 1881, par réduction de l'*o*-nitrocinnamate d'éthyle, un composé $\text{C}^9\text{H}^7\text{ON}^2$ qu'ils ont nommé *oxycarbostyryle*. L'auteur propose, pour ce produit, la formule de constitution (II), ce qui le ferait ranger dans les oxanhydrobases. Une étude sera faite dans le but de vérifier cette hypothèse.

V. AUGER.

Sur la constitution du xanthoxalanile; S. RUHEMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3015-3017; 18.6.1907).—L'aut., se basant sur la facile décomp. de cet anile en acide aconitique par les alcalis dilués, lui a attribué la formule de constitution I. Wohl et Freund, ayant observé que lorsqu'on chauffe l'anile avec un excès d'aniline il se scinde en anilino-maléinanile et anilino-dimaléinanile, ont proposé la for-

mule II comme rendant mieux compte des faits. Il n'en est rien : la formule I rend très bien compte de cette dernière réaction, si l'on veut bien admettre, ce qui est très naturel, qu'il y a d'abord addition d'aniline sur la double liaison, puis scission du produit d'addition formé. Une semblable réaction a été maintes fois observée sur les produits d'addition de bases organiques avec des dérivés éthyléniques. De plus, la formule I permet aussi d'expliquer le fait nouveau découvert par Wohl et Freund, que l'anile peut exister sous deux modifications : rouge par crist. dans le nitrobenzène, jaune dans les solvants habituels. Ces 2 mod. sont transformables l'une dans l'autre.

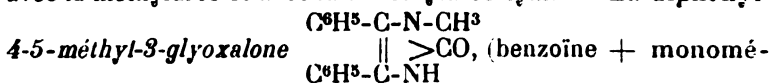


On voit qu'avec la formule I on obtient l'anile de l'acide oxymaléique ; celui-ci pourra se combiner avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ en donnant le composé que W. et F. nomment anilino-dimaléinanile, et dont la formule de constitution est loin d'être démontrée. V. AUGER.

Contribution à l'étude des glyoxalones ; H. BILTZ (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4799-4806 ; 12.1907). — A l'exception de la phénylglyoxalone, toutes les glyoxalones dont les deux groupes NH sont séparés par un CO fournissent des dérivés diacétylés. Cependant lorsque le groupe NH est situé entre deux CO il ne paraît pas donner de dérivé acétylé. Il en est ainsi des glyoxalones déjà connues et des suivantes :

La diméthyl-4-5-glyoxalone $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{-C-NH} \\ || \\ \text{CH}^3\text{-C-NH} \end{array} \rangle \text{CO, (diméthylacétol)}$

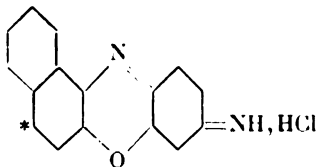
+ urée en solution dans l'acide acétique anhydre), crist. dans l'alcool, brunit vers 290° , se sublime vers 300° et se décomp. à $354-355^{\circ}$; sol. dans H_2O , l'ac. acét., l'aniline, insol. dans l'éther, C_6H_6 , $CHCl_3$; peut être identique à la diméthylglyoxalone de Künne (*Bull.* (3), t. 16, p. 683, 1896); *diacétate* $C_6H_5O_3N^2$, crist. dans l'alcool en aig. f. à $117-118^{\circ}$. La diméthylacétol n'a pu être condensé avec la méthylurée et avec la diméthylurée sym. — La *diphényl-*



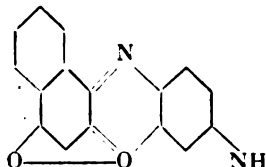
thylurée en sol. dans l'acide acét. anhydre), crist. dans l'alcool, f. à $289-290^{\circ}$; *dérivé mono-acétylé*, $C_{18}H_{16}O_3N^2$, crist. dans l'anhydride acét. en aig. f. à 134° . — La *diphényl-4.5-diméthyl-1.3-glyoxalone* (benzoïne + diméthylurée), crist. dans l'alcool ou l'ac. acét. en aig. f. à 185° ; sa solution alcoolique diluée présente une fluorescence violette. La condensation de la benzoïne avec la diméthylurée dissym. fournit la diphénylglyoxalone; les deux groupes méthyle sont séparés. — La coloration rouge cerise que donne la diphénylglyoxalone par dissolution dans l'acide sulfurique concentré n'est pas caractéristique, car le produit précipité par l'eau et purifié par cristallisation dans l'alcool ne colore plus l'acide sulfurique; elle ne se dissout pas sensiblement dans la soude à 8 0/0 en solution aqueuse, mais elle se dissout en sol. alcoolique sans cristalliser par refroidissement. — La *triphenyl-2-4-5-glyoxaline*, ne donne pas de dérivé acétylé.

P. CARRÉ.

Sur les dérivés azoxoniums; F. KEHRMANN (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2071-2089; 15.4.1907). — SUR LES AZOXONIUMS DÉRIVÉS DE LA β -NAPHTHOQUINONE (En commun avec H. de GOTTRAN et G. LEE-MANN. — 1° *Propriétés du colorant de Nietzki et Otto* (I). Ce composé est facilement préparé en faisant réagir le β -naphtol sur la quinone-dichlorimide en présence d'alcool. Sa sol. alcool. rouge fuchsine, traitée par un léger excès de HCl, passe par oxydation à l'air au violet, avec une belle fluorescence rouge brique. Neutralisée par NH_3 , puis additionnée d'eau, elle laisse enfin précipiter l'*amino-3-phéno-naphlazoxone* (II).

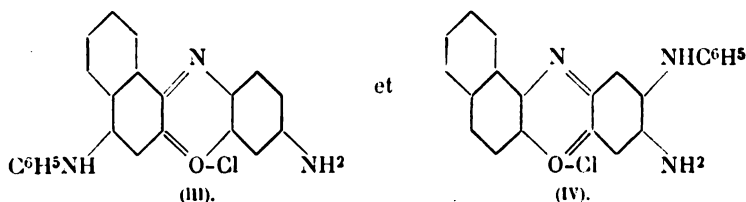


(I).



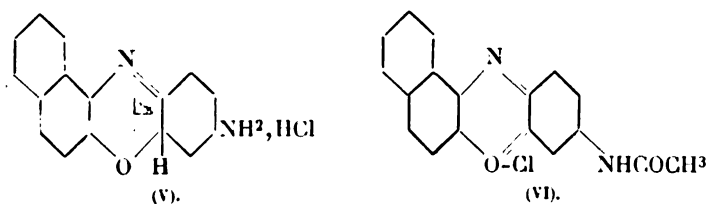
(III).

Les bases aromatiques peuvent, aussi bien que l'oxygène de l'air, agir comme substituants de l'H'. Ainsi le chlorhydrate prim., traité par l'aniline, fournit, en grande quantité, un colorant bleu vert (III) teignant le coton mordancé au tannin en bleu franc, et une faible quantité d'un colorant violet (IV), dont voici les constitutions probables :



2° *Diazotation du colorant de Nietzki et Otto.* — En opérant en sol. acétique, à froid, avec le nitrite de sodium, on obtient, avec dégagement de N, l'amino-3-phénonaphthazoxone, citée plus haut.

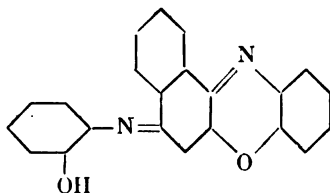
3° *Préparation et propriétés du dérivé acétylé du colorant de Nietzki et Otto.* a) *Leucodérivé* (V). Cristaux jaunes, obtenus en réduisant le colorant par SnCl_2 , en sol. alcool., en présence de HCl. Ce chlorhydrate se transforme en *leucodérivé acétylé* R.NHCOCH_3 , par éb. avec l'anhyd. acétique en présence d'acétate de Na. Crist. brun jaune, déc. vers 210° .



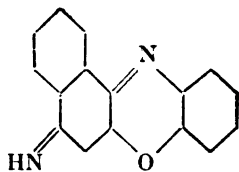
4° *Chlorure d'oxonium acétylé* (VI). — Le dérivé leuco-acétylé, traité par FeCl_3 en sol. alcool. donne lieu à la formation du chlorure d'oxonium acétylé, qu'on n'a pas pu isoler de sa sol. rouge fuchsine; en effet, celle-ci s'oxyde très rapidement à l'air et donne, comme produit final, l'*acétyl-amino-3-phénonaphthazoxone* (crist. métall. peu sol. dans l'alcool), qui n'est autre que le dérivé acétylé de l'azoxone décrite, au § I, ainsi qu'on l'a prouvé en la saponifiant par H_2SO_4 froid.

§ II. *Condensation de l'amino-4-naphtoquinone-1.2 et de l'o-aminophénol.* a) *En sol. acétique.* Cette condensation, effectuée par l'auteur en 1895, lui avait donné un composé auquel il attribua la formule $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{NO}_2$. L'étude actuelle a prouvé l'inexac-

titude de cette analyse, et démontre que le produit obtenu possède la formule $C^{29}H^{15}N^2O^2$ et la constitution (VII). En effet, les acides le scindent en *o*-aminophénol et phénonaphtazoxone. On a préparé aussi son *leucodérivé* et le *dérivé acétylé* de celui-ci.

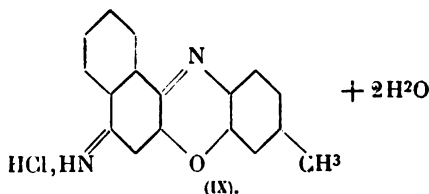


(VII).



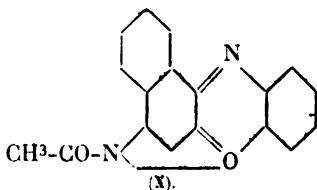
(VIII).

b) En solution chlorhydrique. On opère avec la quinone et le chlorhydrate de l'aminophénol, en sol. alcoolique. On obtient, après refroidissement, le *chlorhydrate* de la base, sous forme de petits grains crist. bruns, sol. dans l'eau, et dont on peut retirer la *base libre* ou *phénonaphtazoxime* (VIII) qui crist. du benzène en aig. jaunes f. à 215° . On a préparé ses sels; *nitrate*, aig. vert métallique; *bichromate* en crist. rouges; *chloroplatinate*. L'ac. nitreux ne réagit ni sur la base, ni sur ses sels. — *c) Produit de condensation de l'amino-4-naphtoquinone avec le chlorhydrate de l'o-amino-m.-crésol* (IX)

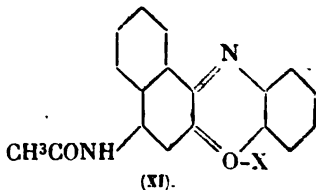


(IX).

On opère en sol. alcoolique à l'ascendant. Sel sol. en rouge dans l'eau, teignant le coton tanné en rouge brique. Les produits *b* et *c* fournissent, avec l'anhyd. acétique et l'acétate de Na les *dérivés acétylés* fusibles à 194° (*b*) et déc. vers 180° (*c*). Ils possèdent probablement la formule *o*-quinoidique. On peut les solifier facilement, et ces sels, fortement colorés en rouge, ont un beau reflet métallique vert. Ils ont probablement la constitution (X). On a préparé les *chlorures* et les *nitrates* (XI).



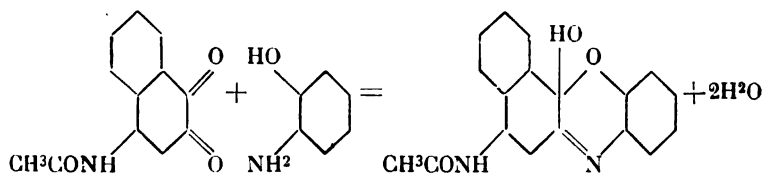
(X).



(XI).

Transformation de la phénonaphtazoxime en phénonaphtazoxone (=NH devient=O par hydrolyse). On réalise cette transformation par chauffage en sol. acétique avec HCl, à 165°. L'azoxone crist. en aig. jaunes f. à 191°.

§ III. *Acétamino-4-β-naphtoquinone et o-aminophénol*. En condensant ces produits en sol. méthylalcoolique, à l'ascendant, on obtient une *pseudobase acétylée*, $C^{18}H^{14}N^2O^3$, en crist. jaune vert, f. à 160°-170° (déc.). Son *chlorure* contient 1 aq. de cristall.; il est rouge brique, et se dissout dans l'eau en jaune orangé. L'équation de formation de la pseudobase est :

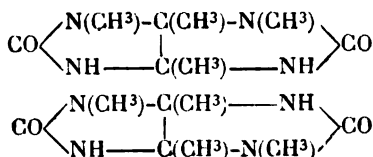


Si l'on effectue la condensation avec le *chlorhydrate d'o-aminophénol*, on obtient directement le chlorure précéd. On ne peut pas saponifier le groupe acétyle par les acides sans détruire la molécule, mais on y parvient en transformant d'abord le produit en *leucodérivé* au moyen de $SnCl^2$, saponifiant celui-ci, et le laissant ensuite se réoxyder. Comme on opère en présence d'alcool méthylique, on obtient le *méthylate de la pseudobase* $C^{17}H^{14}N^2O^3$; crist. jaune soufre déc. vers 170°. On en a préparé le *chlorure* et le *chloroplatinate*. En opérant de même avec l'*o-amino-m.-crésol* au lieu d'*o-aminophénol*, on obtient d'une façon analogue la *pseudobase acétylée corr.*, en aig. jaunes, déc. vers 170°, et celle-ci est désacétylée après réduction comme la précédente; la *pseudobase* se déc. vers 160°.

V. AUGER.

Contribution à l'étude des diurétiques; H. BILTZ (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4806-4816; 12.1907). — Les diurétiques se comportent envers l'anhydride acétique de même façon que les glyoxalones. L'*acétylène-diurétique* fournit un *dérivé tétracétylé* $C^{12}H^{14}O^6N^4$, crist. dans l'alcool en aig. f. à 236-238°, la diméthylacétylènediurétique ne donne pas de dérivé acétylé.

La diméthylacétylène-*N*.-*N*.'diméthylidiurétique,



ou

(condensation de la méthylurée avec le diacétyl), crist. dans l'alcool en aig. ou en prismes qui brunissent à 290° et se décomp. à 305-306°; elle donne un *mono-acétate* $C^{10}H^{16}O^3N^4$, crist. dans l'acétone en aig. f. à 174-175°. — La condensation de la diméthylurée avec le diacétyl fournit un produit qui se déc. à 165°, et qui peut être de la *diméthylacétylènetétraméthylidiurée* impure. — La *diphénylacétylènediurée* fournit un *dérivé diacétyl* $C^{30}H^{18}O^4N^4$, crist. dans l'ac. acét. en prismes f. à 299-301°; (266° d'après Angeli).

P. CARRÉ.

CHIMIE BIOLOGIQUE

Sur la formation d'albumine dans les organismes inférieurs; O. LOEW (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2871; 6.1907). — L'auteur rappelle que la formation de matières albuminoïdes, en cas d'existence de NH^3 dans une solution de sucre en fermentation sous l'influence de la levure, récemment signalée par Ehrlich (voyez p. 1487), avait déjà été envisagée par lui (*Pflügers Archiv.*, t. 22, p. 1880).

P. CARRÉ.

Études sur les essais d'incubation; H. W. CLARKE et G. O. ADAMS (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 1037-1041; 6.1908). — Les études des auteurs montrent que : 1° le degré de putrescibilité peut probablement être mieux évalué par l'odeur et l'aspect après incubation que par le temps mis à décolorer des réactifs; 2° H^2S formé vient en grande partie des matières albuminoïdes et la quantité observée peut servir à mesurer le degré de putrescibilité; 3° en dehors du bleu de méthylène, on peut employer avec succès le carmin d'indigo ou le vert méthylène qui donnent des résultats plus rapides.

O. BOUDOUARD.

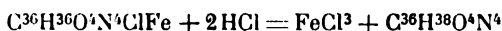
Contribution à l'étude des membranes cellulaires des plantes; J. KÖNIGS (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3564-3570; 11.1906). — Les quantités de cellulose, de lignine et de cutine qui se trouvent dans la fibre brute, se déterminent facilement en profitant de ce que la lignine seule est oxydée par H^2O^2 à 3 0/0 en présence d'ammoniaque; le mélange de cellulose et de cutine est ensuite traité par l'oxyde de cuivre ammoniacal qui dissout seulement la cellulose. On pèse la cutine insoluble et on précipite la cellulose de

sa solution par l'alcool pour la déterminer ; la lignine s'obtient par différence.

La cellulose renferme de 44 à 46 0/0 de carbone ; la lignine en renferme de 55 à 60 0/0, et la cutine de 68 à 70 0/0. Dans les molécules de la cellulose et de la lignine, il se trouve des groupements méthoxylé et éthoxylé tandis qu'il ne s'en rencontre pas dans la cutine. Le nombre de ces groupements est plus grand dans la lignine que dans la cellulose, ce qui fait penser à l'auteur, avec Cross, Bevan et Beadle, que la lignine dérive de la cellulose par l'addition de groupements méthoxylés ou éthoxylés. La quantité de lignine s'accroît avec l'âge de la plante, plus que la quantité de cellulose. Il n'a pas été trouvé de relation définie entre la cellulose et la cutine.

P. CARRÉ.

Sur un nouveau dérivé cristallisé de l'hémine ; W. KUSTER et K. FUCHS (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2021-2023 ; 5.1907). — Au cours d'une préparation de déhydrochlorohémine par le procédé de de Mörner (action de l'aniline sur l'hémine), les auteurs ont trouvé dans les liqueurs étherées servant à éliminer les dernières traces d'aniline, une substance cristallisée de formule $C^{36}H^{36}O^3N^4$; elle crist. dans l'alcool en aig. jaune rougeâtre, f. à 205-210°. La formation de ce composé est due probablement à l'éthérification partielle de l'hémine avec formation du corps $C^{36}H^{36}O^4N^4ClFe$ lequel, par l'action de HCl, perd son fer suivant l'équation :



le dernier perdrait ensuite une mol. de H^2O . Le composé $C^{36}H^{36}O^3N^4$ peut donc être regardé comme l'éther mono-éthylique de l'acide anhydrohématérique.

P. CARRÉ.

L'endo- et l'ecto-invertase des dattes ; A. E. VINSON (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 1005-1020 ; 6.1908). — L'invertase des dattes ne devient soluble que si les fruits sont mûrs ; le changement dans la manière d'être du ferment vis-à-vis des dissolvants, correspond au passage du tannin dans la forme insoluble. La vitesse d'inversion du sucre de canne par des quantités équivalentes de pulpe verte ou de pulpe mûre de la même variété de fruit est pratiquement identique ; les poisons protoplasmiques (acide picrique, acide chromique, formaldéhyde) retardent l'action des pulpes verte et mûre, mais pas au même degré.

Les expériences de l'auteur le conduisent à penser que la théorie de l'imperméabilité des parois cellulaires pour l'invertase des

fruits verts n'est pas admissible. D'après l'auteur, l'invertase et les autres endo-enzymes des fruits verts sont à l'état de combinaisons insolubles avec quelque constituant du protoplasma : dans certains cas, cette combinaison peut être détruite et l'enzyme passe dans le protoplasma vivant ; dans d'autres, la combinaison peut subsister même après la mort du protoplasma. L'enzyme peut être rendue soluble par une influence externe, physique ou chimique, cette action détruisant la cellule et permettant le contact des substances localisées par le protoplasma vivant. A la maturité, l'enzyme est généralement libérée, probablement par autodigestion ou par tout autre moyen. Pour établir l'imperméabilité de la paroi cellulaire à l'enzyme, il faudrait montrer que l'enzyme est en solution dans le liquide cellulaire, et non maintenue en combinaison par le protoplasma.

O. BOUDOUARD.

Sur les peroxydases ; A. BACH (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3329-3331, 10.1906). — Réponse à R. Chodat. L'auteur rappelle que la théorie de « l'action spécifique des peroxydases », pour laquelle R. Chodat réclame la priorité [*Bull.* (4), t. 2, p. 1334], fut tout d'abord émise simultanément par Engler et Bach.

P. CARRÉ.

Action de l'iode sur les peroxydases ; A. BACH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 230-235 ; 1.1907). — L'action oxydante de H_2O_2 sur HI, les amines aromatiques et les phénols se trouve augmentée par la présence de la peroxydase retirée de la racine du raifort ou d'autres sources végétales. Cette peroxydase doit donc renfermer au moins 3 enzymes. Les essais tentés pour les séparer, par précipitation fractionnée à l'alcool ou à l'acétone, ou par destruction partielle au moyen de l'iode sont restés infructueux.

En étudiant l'oxydation du pyrogallol par H_2O_2 en présence de peroxydase sur laquelle on fait agir des quantités croissantes d'iode, l'auteur a constaté que la quantité de purpurogalline formée croît jusqu'à une certaine limite, pour diminuer ensuite par addition d'une plus grande quantité d'iode. Par contre, l'iode est sans action sur l'activité d'une préparation de peroxydase qui a été précipitée par l'alcool absolu. Pour expliquer cette différence l'auteur admet que dans l'extrait à l'alcool aqueux, il se trouve à côté de la peroxydase une certaine quantité de substance génératrice de zymase, dont la conversion en peroxydase est activée par l'iode, tandis que cette substance ne se trouve pas dans la peroxydase précipitée. L'action de l'iode dans l'organisme est peut-être comparable à la précédente.

P. CARRÉ.

Action de l'hydroxylamine, de l'hydrazine et de l'acide cyanhydrique sur la peroxydase ; A. BACH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 3185-3191 ; 7.1907). — Les quantités d'hydroxylamine, d'hydrazine et de cyanure de potassium nécessaires pour amener l'annihilation complète de la peroxydase sont telles, qu'elles doivent entrer en réaction chimique et non pas agir comme toxiques. La quantité de peroxydase qui active 1 mol. H^2O^2 est complètement paralysée par 2 mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine ou de cyanure de potassium et 1/4 de molécule de sulfate d'hydrazine.

P. CARRÉ.

Peroxydases de la betterave à sucre ; A. ERNEST et H. BERGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4671-4677 ; 12.1907). — Pour extraire les peroxydases de la betterave, on fait digérer celle-ci avec l'alcool à 80 0/0 ; on évapore la solution à une temp. de 40-50°, et on reprend l'extrait concentré par un mélange d'alcool absolu et d'éther. Le ppté insoluble est uniquement formé de peroxydases. La quantité de purpurogalline formée par l'action de ces peroxydases sur le pyrogallol en présence de H^2O^2 , croît avec la proportion de peroxydase ou de H^2O^2 et décroît quand la proportion de pyrogallol augmente.

P. CARRÉ.

Sur les produits intermédiaires de la fermentation alcoolique ; A. SLATOR (*D. ch. G.*, t. 40, p. 123-126 ; 1.1907). — L'addition d'une petite quantité d'acide lactique à un mélange de levure et d'eau, produit le même effet que l'addition d'acide acétique. Lorsqu'on ajoute de l'acide lactique à une solution de glucose en fermentation, le retard apporté à la fermentation est sensiblement le même que si l'on introduisait une quantité équivalente d'acide acétique ; de plus l'acide lactique n'est que très lentement altéré pendant la fermentation : après 4 heures, à 25°, on retrouve 92 0/0 de l'acide lactique introduit. L'auteur conclut de ces expériences que l'acide lactique n'est pas un produit intermédiaire de la fermentation alcoolique.

P. CARRÉ.

Réduction, pendant la fermentation alcoolique, des nitrates contenus naturellement dans certains moûts ; M. SPICA (*Gazz. chim. ital.*, t. 37 (II), p. 17-22 ; 24.3.1907). — Les raisins provenant des espèces *carricante* et *vispara* fournissent des moûts qui contiennent naturellement des nitrates. Les expériences de l'auteur montrent que, lorsque la fermentation s'opère en l'absence d'air, il y a réduction de ces sels et formation de nitrites.

Les vins ainsi obtenus ne se clarifient pas complètement, mais si on les laisse dans des récipients où l'air peut pénétrer, ou si on les soumet à des soutirages qui les aèrent, les nitrites se réoxydent en régénérant les nitrates. L'air et la lumière sont des agents de maturité et de clarification des vins nouveaux. On ne pourra pas conclure, de la présence de nitrites ou nitrates dans un vin, que celui-ci a été certainement additionné d'eau ordinaire ; Metelka a prouvé, par l'analyse de moûts provenant d'espèces étrangères, que d'autres vins étaient aussi susceptibles de contenir des nitrites et des nitrates.

V. AUGER.

Sur la fermentation du sucre sans enzymes; E. BÜCHNER, J. MEISENHEIMER et H. SCHADE (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4217-4231, 11.1906). — H. Schade avait indiqué que la décomposition du sucre en liqueur alcaline, par l'air ou par H_2O_2 , fournit des quantités équimoléculaires d'acide formique et d'aldéhyde ou d'acide acétique. Les auteurs ont trouvé que cette décomposition fournit, dans le cas du lévulose, les acides formique, glycolique et r.-trioxybutyrique, et un résidu sirupeux qui renferme différents acides hexoniques avec un peu d'hexoses. Les acides acétique, lactique et oxalique n'ont pas été rencontrés. Pour expliquer cette réaction, les auteurs admettent qu'il se forme tout d'abord de l'aldéhyde glycérique, laquelle se décomposerait pour donner 3 mol. d'aldéhyde formique que l'oxydation transforme en acide formique, en partie suivant : $2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2$, et en partie suivant $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, car il se trouve de l'hydrogène dans les gaz dégagés, mais en proportion inférieure à celle qui correspond à la quantité d'acide formique obtenue.

La coloration brune des solutions alcalines de sucre ne peut donc être attribuée à la résinification de l'aldéhyde acétique. Elle serait plutôt due à la formation d'une faible quantité d'un produit aldéhydique, hydroxylé, non volatil, facilement oxydable, dont la formation avait d'ailleurs déjà été constatée par H. Schade [*Bull.* (4), t. 2, p. 125].

P. CARRÉ.

Sur la formation de l'alcool amylique de fermentation par la levure; H. PRINGSHEIM (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3713-3715; 11.1906). — L'auteur confirme les recherches de Buchner et de Meisenheimer, d'après lesquels il se forme très peu d'alcool amylique dans la fermentation du sucre au moyen du jus de levure pressée. Il avait déjà eu l'occasion de constater que la fermentation du sucre par la levure traitée à l'acétone, ne fournit pas d'alcool amylique.

en l'absence ou en présence de leucine à diverses concentrations. L'addition de quantités croissantes de leucine ralentit la fermentation alcoolique du sucre par la levure. La détermination de l'alcool amylique a été faite par la méthode de F. Beckmann (*Zeit. f. Untersuch. v. Nahr. u. Genussmitteln*, t. 10, p. 143; 1905).

P. CARRÉ.

Influence de la constitution chimique des aliments azotés sur les propriétés de la levure ; H. PRINGSHEIM (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4048-4055; 11.1906). — La levure peut provoquer la fermentation alcoolique du sucre lorsqu'elle s'est développée dans un milieu où se trouvent des composés carbonés azotés qui renferment le groupement -NH-CH-CO- , tels que : la glycine, l'alanine,

la leucine, la tyrosine, l'acide aspartique, la phénylglycine, l'allantoïne, la phénylalanine et l'acide hippurique. Les dérivés qui possèdent la chaîne la plus longue sont les plus actifs ; l'introduction d'un groupement phényle ou benzoyle sur l'azote ne paraît pas avoir d'influence. Les composés qui renferment le groupement -NH-C-CO- , comme la guanine et l'acide urique, sont également

propres au développement de la levure. La levure qui a été développée dans une solution de sucre à 10 0/0 additionnée de $\text{PO}_4\text{K}^+\text{H}$ (0^{gr},75), SO_4Mg (0^{gr},1) d'une trace de NaCl et SO_4Fe par litre et de 1/20 0/0 de certaines substances azotées, est impropre à la fermentation alcoolique : les substances azotées employées dans ce cas ont été : l'acide sulfanilique, l'acide méthanilique, l'acide naphthionique, l'aniline et ses sels, la benzamide, la benzylamine, l'acétamide, l'acétanilide, la méthylamine, la diphenylamine, les chlorhydrates de diméthylamine et de pyridine. La levure reprend son activité si, dans les composés précédents, on introduit le groupement -NH-CH-CO- .

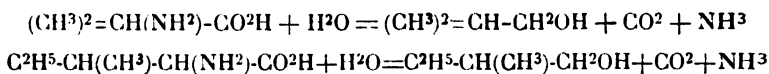
P. CARRÉ.

Sur la formation de l'alcool amylique de fermentation par la levure ; F. EHRLICH (*D. ch. G.*, t. 39, p. 4073-4075; 11.1906). — L'alcool amylique ne se produit pas dans la fermentation du sucre lorsqu'on remplace la levure vivante par la levure traitée à l'acétone ou à l'éther-alcool. Il ne se produit pas non plus en présence de d.leucine.

P. CARRÉ.

Sur les conditions de formation de l'alcool amylique, et ses rapports avec la formation de l'albumine dans la levure ; F. EHRLICH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1027-1047; 3.1907). — L'auteur

établit que la formation de l'alcool amylique, lors de la fermentation alcoolique, est due à l'hydrolyse de la *l*-leucine et de la *d*-isoleucine par les enzymes :

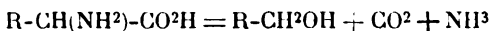


L'ammoniaque mise en liberté est immédiatement utilisée pour la formation de mat. albuminoïdes, car elle ne peut être caractérisée.

Les fermentations ont été étudiées avec des solutions de sucre de 5 à 10 0/0, additionnées de proportions variables de *d*-leucine ou de *d*-isoleucine, avec une levure provenant de l'« Institut für Gährungsgewerbe » de Berlin. L'addition de leucine a pour effet d'accélérer la fermentation alcoolique et d'augmenter la proportion d'alcool amylique jusqu'à 3 0/0 environ, alors qu'il s'en forme ordinairement 0,3 à 0,4 0/0. Lorsqu'on ajoute de la *d*-leucine on obtient de l'alcool amylique inactif; avec la *d*-isoleucine on obtient de l'alcool amylique lévogyre. Le meilleur rendement en alcool amylique est obtenu lorsqu'on emploie peu de levure pour une quantité assez grande de sucre avec un excès de leucine. La teneur de la levure en azote affecte considérablement le rendement de l'alcool amylique; ce dernier est plus élevé avec une levure pauvre en azote. Si l'on détermine la quantité de leucine disparue pendant la fermentation, on constate qu'elle correspond à la quantité d'alcool amylique formé; il a en outre été établi que l'azote de la leucine ainsi transformée, a été fixé par la levure. Lorsqu'on ajoute à la liqueur en fermentation de la leucine racémique, la leucine restante est dextrogyre. Par addition de quantités équimoléculaires de leucine et d'asparagine; il se forme également moins d'alcool amylique qu'en l'absence d'asparagine; il se forme aussi moins d'alcool amylique lorsqu'on remplace l'asparagine par une quantité de carbonate d'ammoniaque qui renferme autant d'azote que l'asparagine, ou par d'autres sources d'azote.

Ces expériences expliquent pourquoi l'alcool amylique retiré des produits de fermentation des mélasses est plus lévogyre que l'alcool amylique provenant d'autres sources; les mélasses renferment en effet une proportion plus grande d'isoleucine.

On peut d'une manière analogue transformer d'autres acides α aminés en alcool suivant l'épuration :



C'est ainsi que la tyrosine, ajoutée à une solution de sucre en fermentation, fournit l'alcool *p*.-oxyphényléthylque, f. à 92°,5;

dibenzoate f. à 111°. La phénylalanine fournit l'alcool phényléthyl-lique ; l'acide phénylamino-acétique donne de l'alcool benzylique à côté d'aldéhyde benzoïque.

P. CARRÉ.

Sur le thé ; A. D. MAURENBRECHER et B. TOLLENS (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3581-3582 ; 11.1906). — Le thé de Java (*thea assamica*), renferme en moyenne 5, 6 0/0 de pentosanes. Son extrait aqueux, outre la caféine, renferme du glucose, des traces de fructose ou de sucre de canne, et fournit par hydrolyse du l. arabinose, du d. galactose et du glucose.

P. CARRÉ.

Recherches sur les hydrates de carbone du cacao ; A. D. MAURENBRECHER et B. TOLLENS (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3576-3581 ; 11.1906). — L'hydrolyse des semences du cacao, décortiquées et dégraissées, fournit de l'arabinose, du glucose et du galactose (*méthylphénylhydrazone* de ce dernier f. à 189-190°) ; la présence du xylose est douteuse. — L'écorce du cacao renferme de 9,02 à 9,07 0/0 de pentosane ; par hydrolyse elle fournit les hydrates de carbone précédents et peut-être aussi du xylose. — Les fruits du cacao ont fourni de l'arabinose (*diphénylhydrazone* f. à 204-205°) et du galactose. — Le beurre de cacao traité en vue de l'extraction des composés du groupe de la cholestérine, a fourni une substance dont le point de fusion, 137° ($\alpha_D = -33^{\circ},5$) correspond à celui de la phytostérine, mais qui donne les réactions de la cholestérine.

P. CARRÉ.

Sur la composition des fibres brutes du cacao ; H. MATTHES et F. STREIGBERGER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4195-4199 ; 10.1907). — Les auteurs comparent la méthode de König (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3564) pour la séparation de la cellulose, de la lignine et de la cutine, avec les méthodes de Matthes et Müller, (*Zeit. f. Unters. d. Nahr u. Genussmittel*, t. 12, p. 159, 1906) et de Ludwig, (*ibid.*, t. 12, p. 153). Ils ont constaté que dans le cas des fibres du cacao, la méthode de König donne des résultats très différents ; on trouve une teneur beaucoup plus faible en cellulose, sans doute par suite de l'altération de celle-ci par H^2O^2 .

P. CARRÉ.

CHIMIE ANALYTIQUE

Essai des minerais de tellure ; G. BORROWMAN (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 1023-1027 ; 6.1908). — L'auteur a cherché à déterminer l'effet de Te dans l'essai au creuset pour or, et il a porté son attention sur les points suivants : pertes dans la scorie et dans la coupellation ; influence de la température de fusion. — Les pertes par scorie ne sont pas plus grandes que dans les minerais d'or ordinaires. La présence de Te dans le bouton de coupellation n'implique pas nécessairement une perte d'or, à moins qu'il n'y ait beaucoup d'Ag. Si l'on doit déterminer Ag dans les minerais riches en Te, l'auteur recommande un traitement préalable à NO^3H . Au point de vue pratique, les résultats semblent être meilleurs si l'on effectue la fusion vers 1200° . O. BOUDOUARD.

Pureté et volatilité du sulfure d'antimoine précipité ; L. A. YOUTZ (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 975-979 ; 6.1908). — Expériences entreprises pour voir si l'on peut obtenir As^2S^3 pur par précipitation par H^2S , l'impureté rencontrée dans la pratique étant surtout HCl. Les essais effectués par l'auteur, dont on trouvera le détail au mémoire original, le conduisent à doser Sb par précipitation à l'état de sulfure en présence de HCl, le sulfure séché étant ensuite chauffé dans une atmosphère de CO^2 et pesé. O. BOUDOUARD.

Séparation des terres rares ; C. JAMES (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 979-992 ; 6.1908). — L'auteur donne le schéma de la séparation des oxydes de ce groupe dans l'espoir qu'il facilitera les recherches pour les débutants. Les terres étant amenées à l'état d'oxalates, il applique les méthodes actuellement connues pour leur séparation ; le tableau qu'il propose donne une idée assez exacte de l'allure du fractionnement. Dans le groupe yttrique, il préconise l'emploi des bromates. O. BOUDOUARD.

Note sur la méthode de Dyer pour la détermination de la nourriture des plantes dans les sols ; F. T. SHUTT et A. T. CHARRON (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 1020-1023 ; 6.1908). — La méthode de Dyer consistant dans l'emploi d'une solution d'ac.

citrique à 1 0/0, les auteurs se sont proposé d'étudier l'influence de la durée de contact entre le sol et le réactif et l'influence de la réduction du volume de réactif employé par unité de sol séché à l'air. L'influence du volume du dissolvant est plus grande que celle de la période d'extraction ; la réduction du volume de réactif diminue les quantités de PO_4H_3 et de KOH obtenues par l'application stricte de la méthode de Dyer.

O. BOUDOUARD.

Études sur l'application directe de la méthode Nessler aux distillats de la méthode Kjeldahl ; G. O. ADAMS et A. W. KIMBALL (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 1034-1037 ; 6.1908). — Les auteurs recommandent cette méthode mixte dans les laboratoires temporaires où l'on ne veut pas faire de grosses dépenses d'appareils ou dans les petits laboratoires n'ayant à exécuter journellement que peu d'analyses.

O. BOUDOUARD.

Sur le pouvoir réducteur de différentes sortes de cellulose ; C. G. SCHWALBE (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1347-1351 ; 4.1907). — L'auteur nomme *indice de cuivre* d'une cellulose, la quantité de cuivre précipitée de la liqueur de Fehling par cette cellulose. Les déterminations ont été faites en portant à l'ébullition pendant un quart d'heure, 3 gr. environ de cellulose desséchée et finement pulvérisée avec 200 cc. H_2O et 100 cc. de liqueur de Fehling. Les nombres suivants sont rapportés à 10 gr. de cellulose sèche.

Indices de cuivre : du coton hydrophile, 1,64-1,8 ; du coton mercisé, 1,6-1,9 ; soie artificielle, 1,1 ; hydrocellulose du coton hydrophile, 5,2, du papier filtre, 5,8 ; papier parchemin, 4,2 ; cellulose blanchie au sulfite, 3,9 ; pergamyne, 3-3,5 ; oxycellulose (papier filtre + chlorure de chaux), 7,6 — 7,9. Une cellulose ultra blanche (au sulfite) a donné 19,3.

P. CARRÉ.

Nouvelle réaction colorée des lignocelluloses ; A. S. WHEELER (*D. ch. G.*, t. 40, p. 1888-1890 ; 5.1907). — Les lignocelluloses donnent avec les sels des nitranilines une coloration d'un rouge bleuâtre. L'intensité de cette coloration est la même avec l'*o*- et la *p*-nitraniline, elle est un peu plus faible avec la *m*-nitraniline. La *p*-nitraniline étant plus facile à obtenir, l'auteur conseille de préparer le réactif en dissolvant 2 gr. de *p*-nitraniline dans 100 cc. HCl , $D = 1,06$; on opère à chaud.

P. CARRÉ.

CHIMIE INDUSTRIELLE

Détérioration du charbon ; S. W. PARR et W. F. WHEELER (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 1027-1033 ; 6.1908). — Les expériences faites sur des charbons de diverses origines indiquent une absorption très nette de O par le charbon ; au point de vue calorimétrique, il y a différence négative entre le charbon frais pris à la mine et le charbon quelques mois après son extraction. Des essais montrent que les pertes sont généralement exagérées et qu'en moyenne elles ne dépassent pas 3 à 4 0/0 ; l'immersion du charbon dans l'eau maintient constant le pouvoir calorifique d'un charbon.

O. BOUDOUARD.

Fumées de fonderies (II) ; l'arsenic dans la végétation exposée aux fumées de fonderies ; R. E. SWAIN et W. D. HARKINS (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 915-928 ; 6.1908). — Expériences poursuivies depuis plusieurs années à la suite des réclamations formulées par les agriculteurs ; le mémoire contient de nombreux résultats analytiques relatifs aux quantités de Cu et As trouvées dans les végétaux. D'après les auteurs, il est extrêmement difficile de retenir tout As contenu dans les fumées, même avec les procédés perfectionnés actuellement en usage (tours de lavage et chambres de condensation) ; la grande valeur des produits perdus dans les fumées devrait engager les industriels à poursuivre des essais rationnels de récupération.

O. BOUDOUARD.

Fumées de fonderies (III) ; empoisonnement arsenical chronique des animaux herbivores ; W. D. HARKINS et R. E. SWAIN (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 928-946 ; 6.1908). — Nombreux résultats analytiques relatifs aux quantités d'arsenic trouvées dans les corps des animaux (chevaux, bœufs, vaches, moutons) qui sont nourris avec les fourrages récoltés dans les régions exposées aux fumées des fonderies. On a étudié la répartition de As dans les différents organes des animaux ; des dosages ont été faits dans le lait, dans les poils. Le mémoire est terminé par la description des symptômes de l'empoisonnement arsenical chronique dû aux végétaux croissant dans les régions où se trouvent installées des fonderies.

O. BOUDOUARD.

Sur la détermination des composants des mélanges nitrants ;
G. COFFETTI et G. MADERNA (*Gazz. chim. ital.*, t. 87 (II), p. 13-17 ; 9.4.1907). — Ces mélanges sont faciles à doser, avant nitration. Voici le procédé usuel : 1° H^2SO^4 est titré sur 3 gr. (chauffés au B.-M. pour enlever NO^3H) par NaOH N/2 en présence de méthylorange ; 2° N^2O^3 est dosé au KMnO^4 , à 30-40° ; 3° NO^3H est dosé par titrage du produit brut dilué, à l'orangé, et défalcation de H^2SO^4 et NO^3H . Mais après avoir utilisé ce mélange pour nitrer des prod. organ., par exemple, dans la préparation de la soie artificielle, on trouve dans les acides usés, en plus de NO^3H , NO^3H et H^2SO^4 , des substances organiques acides et neutres contenant des groupes NO^2 . Dans ce cas on opérera comme suit : 1° *Acidité totale* ; 2 à 3 gr. sont dilués à 100°, titrés à NaOH N/2 et héliantine. 2° *Acide sulfurique*, déterm. par pesée de BaSO^4 . 3° *Acide nitreux* ; la sol. diluée est saturée de Na^2CO^3 et dosée avec $\text{Fe}(\text{CN})^6\text{K}^4$ et l'ac. citrique. (Suivent de nombreux exemples de titrages.)

V. AUGER.

Nouvelles matières colorantes et échantillons pour teinture et impression ; **P. KRAIS** (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 1073-1074 ; 5.1908). — Les « Anilinfarbenfabriken Wülfig, Dahl et C^{ie}, A. G. Barmen », fournissent : le *bleu marine naphazine 156*, le *bleu naphazine 147*. — La « Badische Anilin und Soda-Fabrik, Ludwigshafen », fournit : le *violet acide d'éthyle S.4B*, le *rouge naphtol S.G.* ; le *jaune mordant G.G.T.*, l'*orangé d'indanthrène Rt*, le *cuivre d'indanthrène R*. — L. Cassella et C^{ie}, Frankfurt, fournissent les *bleus directs 4B et B.B.* (colorants sulfurés donnant des bleus semblables à l'indigo) ; et le *bleu noir naphtol B.N.* — La « Chemische Fabrik Sandoz, Bâle » fournit les *verts thionals B et C. G.* — Les « Farbenfabriken, Bayer et C^{ie}, Elberfeld », fournissent : le *jaune lumière vrai R. G.*, pour laine en bain acide, les *bleus brillants acides A et V*, le *bleu azoïque acide 2 G.*, les *jaunes quinoléines N*, plus concentrés que les marques anciennes ; l'*écarlate brillant P. R.*, la *géranine diazo B*. — R. Holliday et Sons, Huddersfield, fournissent : le *brun sulfo D*, le *jaune chlorazol vrai B*, le *jaune soleil G*, l'*écarlate sultan F*, le *rouge chlorazol vrai 10 B* et le *violet chlorazol B*.

P. CARRÉ.

APPAREILS

Table de démonstration avec tirage par en dessous ; W. L. DUDLEY (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 973-975 ; 6.1908). — Description avec croquis d'un dispositif de tirage ayant donné de très bons résultats à l'auteur.
O. BOUDOUARD.

Nouvel instrument pour réduire les volumes gazeux aux conditions normales ; G. T. DAVIS (*Am. chem. Soc.*, t. 30, p. 971-973 ; 6.1908). — Description de l'appareil avec croquis et tableau comparatif des valeurs des volumes obtenues par le calcul et par l'expérience ; l'accord est très satisfaisant.
O. BOUDOUARD.

Sur l'étalonnage des instruments de mesure pour analyse ; W. SCHLOESSER (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 833 ; 5.1908). — L'auteur indique les conventions adoptées par la commission impériale allemande.
P. CARRÉ.

Appareils (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 976-977 ; 5.1908). — E. Merkel décrit un nouveau réfrigérant ; Ubbelohde et J. Reiff discutent à nouveau sur la mesure de la pression, lors d'une distillation dans le vide.
P. CARRÉ.

Une modification pour l'emploi de la pipette de Hempel ; J. S. STUDER (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 483 ; 5.1908).

Une forme pratique de générateur de vapeur chauffé au gaz ; J. H. LESTER (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 433-434 ; 5. 1908). — Voir le dessin dans le mémoire original.
A. HÉBERT.

Nouvel appareil pour l'analyse des gaz ; R. ROSS et J. P. LEATHER (*Chem. Ind.*, t. 27, p. 491 ; 5.1908).

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur la faculté de cristallisation ; P. VEIMARN (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 933-938 ; Proc.-verb. ; 1906). — L'auteur rappelle que beaucoup de substances ordinairement amorphes peuvent être obtenues à l'état cristallin lorsqu'on les engendre en liqueur très diluée, par double décomposition, par exemple. Il estime que le fait est absolument général.

A. CORVISY.

Etude thermique d'un liquide anisotrope ; L. ROTINIANTSE et T. ROTARSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 782-790 ; 1906). — Discussion de la nature des mélanges de p-azoxy-anisol et de p-azoxyphénétol.

A. CORVISY.

Composés azoxyques cristallo-liquides et composés azoxyques ordinaires ; F. ROTARSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 932-933 ; Proc.-verb. ; 1906). — Pour déterminer la différence qui existe entre ce qu'on nomme les composés azoxyques cristallo-liquides et les composés azoxyques ordinaires, l'auteur a étudié quelques-uns de ces composés : l'azoxybenzène, trois azoxy-toluènes, trois azoxy-anisols et le para-azoxyphénétol. Il a trouvé : 1° que les azoxyques qui fondent en cristallo-liquides donnent seuls la réaction nitreuse de Liebermann ; 2° que si, à une sol. bouillante d'un azoxyque dans l'ac. acétique, on ajoute un peu de HCl, il n'y a, parmi les azoxyques insol. dans HCl, que les cristallo-liquides qui donnent une coloration rouge ; 3° qu'un papier à filtre imprégné d'une sol. de comp. azoxyques ordinaires, presque blancs, exposé à la lumière solaire, rougit rapidement (instantanément pour certains composés), par suite de la transformation en oxy-azoïques ; les azoxyques cristallo-liquides jaune citron ne changent pas de teinte, même après quelques mois d'exposition à la lumière. Avec le p-azoxy-anisol on n'a pas obtenu de dérivé oxy-azoïque, même par action de SO^4H^2 ; la matière se résinifie. Le p-azoxy-anisol de Gattermann se distingue nettement des composés azoxyques et se rapproche par ses propriétés des hisnitrosyles de Baeyer : il se forme par transf. spontanée du nitro-anisol en vase clos, fond en prenant des teintes vertes, ne s'altère pas par fusion avec les alcalis, est peu sol. dans l'alcool et dans

l'éther. Par action de HCl, le bisnitrosyle doit se transformer en acide bisnitrosylique et le composé azoxyque demeurer inaltéré; en réalité, HCl réagissant sur une sol. éthérée d'azoxy-anisol de Gattermann, fournit une matière blanche F. 137-138°, sans trouble; mais cette substance contient Cl et abaisse la température de transparence de l'azoxy-anisol.

A. CORVISY.

Sur des sels alcalino-terreux à l'état colloïdal et gélatinieux; C. NEUBERG et B. REWALD (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 537-550; 28.4.1908). — On obtient des sels alcalino-terreux à l'état colloïdal en pptant une solution méthylalcoolique d'oxyde de baryum par divers acides (SO^4H^2 , PO^4H^3 , $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$, H^2S , CO^2). Ces solutions sont bien colloïdales, car elles ne sont pas diffusables, ne conduisent pas l'électricité et présentent à l'ultramicroscope une image caractéristique. Ont été obtenues, avec les acides ci-dessus, des combinaisons colloïdales à base de Ba, Sr, Ca et Mg. Pour les considérations d'ordre biologique qui terminent le travail, voy. le mém. original.

E. LAMBLING.

Transition des corps cristalloïdes aux colloïdes; V. KOURILOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 820-850; 1906). — Ce mémoire comprend des développements théoriques et des déterminations expérimentales : 1° Tous les corps composés peuvent se subdiviser en composés chimiques ordinaires, obéissant aux lois stœchiométriques et à la loi de la constance de la composition; et en composés n'obéissant pas à ces lois et ayant une composition variable (composés d'absorption et colloïdes); 2° Le principe de l'évolution permet d'établir l'hypothèse de l'enchaînement chimique ininterrompu, selon laquelle on peut passer par une série de petites variations de la matière primordiale (matière la plus simple, électron) à la matière la plus complexe (plasma colloïdal de la cellule vivante). Cette hypothèse prévoit le passage de l'état cristalloïde à l'état colloïde par de petites variations de la concentration des substances réagissantes.

La partie expérimentale, entreprise dans le but de réaliser ce passage, étudie d'une façon très soignée la réaction de NH^3 sur les sels de Zn. On a déterminé pour diverses concentrations de ZnCl^2 et diverses quant. de NH^3 ajoutées, la composition du ppté et de la solution qui sont en équilibre. Il résulte de cette recherche que, par addition progressive de NH^3 à la sol. de ZnCl^2 , il se forme d'abord un ppté basique de comp. $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{Zn}(\text{OH})^2$; ensuite, lorsque le ppté a atteint sa quant. maxima, commence la transfor-

mation du cristalloïde en colloïde ; pendant la période de diminution du ppté on a un système formé d'hydrogel et d'hydrosol ; ce même caractère d'équilibre se retrouve dans la période de l'hydrolyse, sous forme de la réapparition du ppté par addition d'eau au système liquide résultant de la dissol. du ppté dans un excès de NH^3 .

A. CORVISY.

Sur un calcaire thermoluminescent ; N. T. BÉLIAEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1240-1243 ; 1906). — Description d'un calcaire (99 0/0 de CaCO_3) thermoluminescent, provenant de Visima-Outka (district de Taguisk) et qui, chauffé à 160-180°, émet une lumière jaunâtre. Cette propriété est détruite définitivement par chauffage à 280-300°, mais non par refroidissement dans l'air liquide.

A. CORVISY.

CHIMIE MINÉRALE

Sur la question de l'iode pur ; V. M. GORBENKO (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1054-1055 ; Proc. verb. ; 1906). — L'auteur pense que le meilleur moyen d'obtenir I pur consiste à décomposer HIO_3 , par la chaleur. I ainsi obtenu est un peu plus noir que I ordinaire ; il est peu volatil, fond à 113° et se solidifie à 112°,85 ; Eb. 183°,5. (Ladenburg donne : F. 115°,1 ; Eb. 183°,05).

A. CORVISY.

Sur la valence et le poids atomique du glucinium ; S. M. TANATAR (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 850-855 ; 1906). — L'auteur a obtenu pour la chaleur spécif. de l'oxyde de Gl le nombre 0,2898, qui s'écarte assez de celui donné par Nilson et Petterson. Si l'on double le P. at. adopté pour Gl et qu'on écrive l'oxyde GlO_2 , on en déduit pour la chal. spéc. atomique de Gl la valeur presque normale 6,546.

A. CORVISY.

Sur les alliages du magnésium avec le nickel ; N. J. STÉPANOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 942 ; Proc.-verb. ; 1906). — L'auteur étudie les courbes de fusion et la microstructure des alliages de Mg et de Ni. La courbe de fusion est caractérisée par un eutectique (507°, 10 0/0 at. de Mg), un point de

transition (750°, 66,6 0/0 at. de Mg, c'est-à-dire Mg^2Ni) et un maximum (1180°, 33,3 0/0 at. de Mg, c'est-à-dire MgNi^2). Il existe donc deux combinaisons, Mg^2Ni et MgNi^2 , ce qui est confirmé par la microstructure. Il semble qu'il existe encore une comb. plus riche en Ni, mais sa composition n'est pas encore fixée exactement.

A. CORVISY.

Combinaisons non définies du thallium avec le bismuth ; N. KOURNAKOF et S. F. GEMTCHOUJNY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 898-900; Proc.-verb. des séances; 1906). — La courbe de fusion des alliages de Tl et Bi présente trois maxima (points dystectiques) correspondant à des compositions qui ne s'expriment pas par des rapports atomiques simples : elle possède de même trois eutectiques. Ces points sont :

	Temp.	At. 0/0 de Bi.	Rapp. at. Tl : Bi.
Point dystectique A...	301,5	0,90	110,1 : 1
— eutectique B...	299,0	5,82	—
— dystectique C...	303,7	12,03	7,31 : 1
— eutectique D...	189,0	47,00	—
— dystectique E...	214,4	62,80	1 : 1,69
— eutectique F...	198,5	76,07	—

La branche DEF, avec son maximum E entre les eutectiques D et F, présente un intérêt spécial ; à ce maximum irrationnel correspondent les sol. solides γ (60.5 à 64.0 0/0 at. de Bi). Les alliages contenant de 60.5 à 64 0/0 at. de Bi, attaqués par HCl étendu, présentent des grains homogènes. L'abaissement de la températ. produit la décomposition de la masse solide avec séparation de cristaux étoilés de Bi, dont la quant. augmente à mesure qu'on se rapproche de la comp. eutectique F (76.07 0/0 at. de Bi). Les composés corresp. aux maxima C et E possèdent, à l'exception du rapport atomique rationnel, tous les caractères des combinaisons chimiques.

A. CORVISY.

CHIMIE ORGANIQUE

Le phénomène optique de Tyndall et son importance pour l'étude du naphte ; A. RAKOUSINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 790-799; 1906). — L'auteur a montré que tous les pro-

duits du naphte de Bakou sont doués d'un p. rot. droit, qui augmente avec la densité du produit, et que ce p. rot. est constant malgré le temps et l'action de la chaleur. Le naphte, transparent pour la lumière naturelle, devient, sous une faible épaisseur, opaque pour la lumière polarisée ; il en est de même des sol. du naphte dans un liquide inactif. Ce phénomène, analogue à celui qu'a observé Tyndall dans l'air chargé de corpuscules solides, montre que le naphte contient en suspension de fines particules de matières carbonées ; sous ce rapport les divers produits et résidus (masoute, goudrons, etc.) ne présentent avec le naphte qu'une différence quantitative. Il semble donc que les naphtes soient des produits d'une carbonisation lente, pendant des siècles, d'un naphte primitif, de même que le masoute est le résultat d'une carbonisation artificielle à l'usine ou au laboratoire. — L'étude ultramicroscopique du naphte confirmera probablement ces prévisions.

A. CORVISY.

Sur le naphte artificiel ; K. V. CHARITCHKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 878-881 ; 1906). — Hydrogénant C^2H^2 par la méthode de Sabatier et Senderens, en chauffant Ni à 300° , l'auteur a obtenu un liquide semblable au naphte naturel ; $d^{26} = 0.929$; dans le tube, il s'est en outre accumulé un goudron épais, non volatil (76 l. de H et 25,2 l. de C^2H^2 fournissent env. 2 gr. de liquide et 7 gr. de goudron). L'analyse du liquide donne : H — 9.96 0/0 ; C — 83.27 0/0 ; O — 6.77 0/0 (par différ.). La présence de O s'explique par l'oxydation des composés non saturés qui y sont contenus en grande quantité. On l'a fractionné par distillation en plusieurs portions qui, de même que le résidu, présentent les plus grandes ressemblances avec les produits correspondants du naphte naturel, mais sont dépourvues d'activité optique. Toutes ces fractions décolorent MnO^4K (en sol. alcaline) et absorbent Br ; elles s'oxydent facilement ; leur indice d'iode (Hübl) et leur coefficient d'acidité sont plus grands que ceux des produits du naphte naturel.

A. CORVISY.

Nitration des carbures saturés contenant deux groupes isopropyle (XIV) ; M. J. KONOVALOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 949-955 ; 1906). — Les travaux de l'auteur sur la nitration des carbures saturés contenant deux groupes $-CH(CH^3)_2$ l'ont conduit aux conclusions suivantes : 1° Tous les carbures saturés contenant des groupes $-CH(CH^3)_2$ sont nitrés par NO^3H faible plus facilement que les carbures normaux corresp. grâce au groupe CH ;

ainsi le triéthylméthane se nitre plus facilement que l'heptane normal; 2° Les carbures contenant $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ réagissent aussi plus facilement avec NO^2H conc. (dens. 1,41) que les carbures normaux, et cela d'autant plus que le poids moléc. est plus élevé: le di-isoamyle est nitré à 110° par NO^2H de dens. 1,075 et même par simple ébull. en vase ouvert; le di-isopropyle est nitré vers 125° ; 3° Dans tous les cas de nitration par NO^2H faible (1,075), c'est le dérivé nitré tertiaire qui prédomine (70 0/0 et plus). Quant au rend. en produits mononitrés, il varie beaucoup avec la conc., la températ. et le temps de chauffe; les meilleurs rend. s'obtiennent en chauffant vers $110\text{-}120^\circ$, pendant 10 à 15 heures au plus avec NO^2H de dens. 1,075; il convient de ne chauffer qu'à la températ. la plus basse à laquelle puisse se faire la nitration. — 4° Les dérivés dinitrés (ditertiaires) se forment à la même températ. que les mononitrés; il suffit de chauffer plus longtemps. Avec les carbures C^8H_{18} , C^9H_{20} , $\text{C}^{10}\text{H}_{22}$, on obtient pour 100 gr. de carbure, 15 à 22 gr. de dérivé dinitré cristallisé. — 5° Plus l'acide est conc., moins on obtient de dérivés tertiaires et plus il se forme d'acides et de dérivés nitrés sol. dans les alcalis. Avec les carbures contenant des groupes isopropyle, l'ac. de dens. 1,38 à 1,41 fournit surtout des dérivés primaires et presque pas de dérivés secondaires.

Au sujet des produits de la nitration: 1° Il existe une certaine régularité dans la variation du point de fusion des dérivés dinitrés (ditertiaires); celui-ci s'abaisse à mesure qu'augmente le poids moléc., mais avec des alternances selon que le nombre d'atomes de C est pair ou impair. Par ex. les points de fusion des dérivés dinitrés ditertiaires sont respectivement: $\text{C}^8\text{H}_{18}(\text{NO}^2)_2$, 208° ; $\text{C}^7\text{H}_{14}(\text{NO}^2)_2$, $81\text{-}82^\circ$; $\text{C}^9\text{H}_{20}(\text{NO}^2)_2$, $124\text{-}125^\circ$; $\text{C}^8\text{H}_{18}(\text{NO}^2)_2$, $74\text{-}74,5^\circ$; $\text{C}^{10}\text{H}_{20}(\text{NO}^2)_2$, $101\text{-}102^\circ,5$. — 2° Une régularité analogue s'observe pour les dérivés benzoylés des diamines et pour les diamines et les dérivés mononitrés (la régularité est moins nette dans ces 2 derniers cas). — 3° Les points d'éb. des dérivés nitrés et aminés s'élèvent avec le nombre des C; mais la différence entre 2 homol. est plus grande quand on passe d'un composé à nombre impair de C au composé suivant à nombre pair que dans le cas inverse.

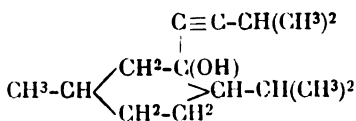
A. CORVISY.

Action de l'acide azoteux sur l'isobutylène; K. SIDORENKO (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 955-959; 1906). — Par action de NO^2H sur l'isobutylène, on obtient un produit liquide de composition non déterminée et un corps crist. $\text{C}^4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$, F. 80-

80°, 2. Par réduction ces deux composés donnent l'isobutylène-diamine. A la sol. étherée refroidie du carbure, on ajoute peu à peu une sol. étherée de N^2O^3 (un peu moins de 1 mol.), puis on fait passer dans la liqueur bleue un courant de CO^2 . Au bout d'un certain temps, il se dépose des cristaux, qu'on sépare au fur et à mesure de leur formation. Le rendement est variable et faible (0^{er},5 à 2^{er},5 pour 15 gr. de carbure). Lamelles blanches, brillantes, peu sol. à froid, plus sol. à chaud dans la plupart des solvants usuels (color. bleue). Les crist. bleussent à 78°, fondent à 80-80°,2 en un liq. bleu et se décolorent de nouveau peu à peu après solidification. Ce composé est réduit lentement quand on le chauffe avec Sn et HCl; l'analyse du chloroplatinate de l'amine corresp. à la formule $\text{C}^4\text{H}^8(\text{NH}^2.\text{HCl})^2\text{PtCl}^4$.

A. CORVISY.

Bromure de magnésium-isopropylacétylène et synthèses réalisées au moyen de ce corps; M. N. KALININE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1042-1046; Proc. verb.; 1906). — Traitant l'isopropylacétylène, obtenu en partant de l'alcool amylique, par $\text{C}^4\text{H}^8.\text{Mg}.\text{Br}$ en sol. étherée, on a obtenu le bromure de Mg-isopropylacétylène, au moyen duquel on a effectué diverses synthèses : 1° La sol. éth. du bromure organo-magnésien (261 gr., contenant env. 51 gr. d'isopropylacétylène), traitée par le chloral (100 gr.) a fourni le *trichlorométhylisopropylacéténylecarbinol* (109 gr.), $\text{CCl}^3.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}\equiv\text{C}.\text{CH}(\text{CH}^3)^2$, éb. 118° sous 20 mm.; liq. incolore d'odeur particulière; $d_4^{20}=1,29163$; $d_4^{20}=1,26068$; $n_D^{20}=1,4927$, d'où $\text{MR}=49,30$ (théor. 48,25). — Traité par l'anhydride acétique, ce corps donne l'acétate corresp., liq. incolore; Eb. 124° sous 20 mm.; $d_4^{20}=1,2466$; $d_4^{20}=1,22358$; $n_D^{20}=1,4733$, d'où $\text{MR}=58,844$ (théor. 57,12). — 2° Avec le bromure organo-magnésien et l'ald. benzoïque, on a préparé le *phénylisopropylacéténylecarbinol* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CHOH}.\text{C}\equiv\text{C}.\text{CH}(\text{CH}^3)^2$; liq. incolore; Eb. 152° sous 20 mm.; $d_4^{20}=1,0067$; $d_4^{20}=0,99183$; $n_D^{20}=1,5092$, d'où $\text{MR}=54,121$ (théor. 53,80). — 3° Le bromure de magnésium-isopropylacétylène a fourni avec la menthone un alcool tertiaire, l'*isopropylacéténylmenthol*

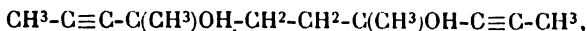


liq. incolore, d'odeur agréable; Eb. 140° sous 19 mm.; $d_4^{20}=0,9138$; $d_4^{20}=0,89801$; $n_D^{20}=1,4721$, d'où $\text{MR}=69,23$ (théor. 68,48). —

4° La sol. éth. de bromure de Mg-isopropylacétylène, traitée par I pulvérisé, a donné l'iodeure $(\text{CH}^3)_2\text{CH}.\text{C}\equiv\text{CI}$, liq. incolore; odeur désagréable; Eb. 50-51° sous 25 mm.; $d_4^{20}=1,6663$; $d_4^{20}=1,6305$; $n_D^{20}=1,5163$, d'où $\text{MR}=35,616$ (théor. 35,78). — 5° Avec l'éther bichloré, on a obtenu l'éther chlorheptinyléthylque, liq. un peu jaunâtre, d'une odeur caractéristique; Eb. 87° sous 19 mm.; $d_0^{20}=0,98096$; $d_4^{20}=0,9608$; $n_D^{20}=1,4480$, d'où $\text{MR}=48,622$ (théor. 48,085). — 6° Avec le formiate d'éthyle, on a obtenu le *di-isopropylacéténylecarbinol*; longues et fines aiguilles, F. 54°, 5-55°, 5, non encore étudié. — 7° Enfin par action de CO^2 sec sur le bromure organo-magnésien, on a fait la synthèse de l'ac. *isopropylacétylène-carbonique*, F. 39°, obtenu autrefois par Favorsky.

A. CORVISY.

Synthèses effectuées au moyen du bromure de magnésium-allylène; L. M. KOUTCHÉROF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1176-1178; Proc. verb.; 1906). — Le bromure de Mg-allylène a été préparé par le procédé de Iotsitch, en faisant passer un courant d'allylène sec dans une sol. étherée refroidie de bromure de Mg-éthyle. On l'a appliqué aux synthèses suivantes: 1° avec le chloral à 0°, on a obtenu l'alcool trichloré $\text{CCl}^3.\text{CHOH}.\text{C}\equiv\text{C}.\text{CH}^3$; (R=80 0/0). Cristaux, F. 57-58°; Eb. 111-112° sous 21 mm.; l'acétate (anh. acétique au b.-m.) est liq.; Eb. 119°, 5-120°, 5 sous 18,5 mm.; $d_0^{20}=1,3314$; $\text{MR}=49,43$. — Par action des copeaux de Zn sur la sol. alcoolique de cet éther trichloré, on a obtenu un carbure bichloré $\text{CCl}^2=\text{CH}.\text{C}\equiv\text{C}.\text{CH}^3$ (R=90 0/0). Eb. 142-143°; $d_0^{20}=1,2174$; $d_0^{20}=1,1947$; $\text{MR}=34,25$ (théor. 32,70). — 2° Avec l'acétylène, on obtient un *glycol*



en crist. F. 117-118°5 (rend. 60 0/0). — 3° Avec l'éther orthoformique, il se forme l'acétal $\text{CH}^3.\text{C}\equiv\text{C}.\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)_2$, liq., Eb. 170°; $d_0^{20}=0,9246$; $d_0^{20}=0,9038$; $\text{MR}=40,18$. — 4° Par action de Br ou de I sur $\text{C}^3\text{H}^5\text{MgBr}$, il se forme les dérivés halogénés corresp. de l'allylène. — L'*allylène monobromé* $\text{CH}^3.\text{C}\equiv\text{CBr}$ est un liquide qui s'enflamme spontanément à l'air et brûle avec une flamme rouge orangé. L'*allylène mono-iodé* $\text{CH}^3.\text{C}\equiv\text{CI}$ est un liquide mobile, Eb. 110° sous la press. norm. et 54-55° sous 100 mm.; $d_0^{20}=2,00025$; $d_4^{20}=2,0389$; $\text{MR}=26,29$ (rend. 80 0/0). L'allylène mono-iodé obtenu en 1865 par Liebermann dans l'action de I sur $\text{CH}^3.\text{C}\equiv\text{CAg}$, Eb. 90°, $d=1,7$, est différent de celui de l'auteur.

A. CORVISY.

Sur un glycol de composition $C^{10}H^{22}O^2$; N. D. ZÉLINSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 931 ; Proc.-verb. ; 1906). — Ce corps a été obtenu par action de $MgI.CH^3$ sur l'éther adipique (rend. théorique) ; prismes très réfringents (benzène ou toluène), ou lamelles (eau), f. à 94° . Ce corps est le *diméthyl-2.7-octane-diol-2.7*, $(CH^3)^2C(OH)-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-(OH)C(CH^3)^2$. Traité à froid par HBr , il donne un dibromure F. $59-60^\circ$.

A. CORVISY.

Conductivité électrique des solutions non aqueuses. Brome et éther ; V. A. PLOTNIKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1096-1104 ; 1906). — Les sol. d'éther dans Br , ou plus exactement du bromure d'éther dans Br , n'ont qu'une cond. électr. analogue à celle des sol. salines aq. Ainsi pour la sol. contenant 30 0/0 du bromure de Schützenberger, on a $K.10^4 = 287$ (la sol. aq. de $CdBr^2$ à 25 0/0 a $K.10^4 = 258$ et la sol. aq. de KBr à 25 0/0 a $K.10^4 = 1907$). A mesure que la conc. augmente, la cond. spéc. croît assez rapidement, atteint un maximum pour env. 11,5 0/0 de $(C^2H^5)^3O.Br^3$, puis diminue lentement ; la comp. de la sol. dont la conduct. est maxima est assez exactement représentée par $(C^2H^5)^3O.Br^7$. La sol. de Br dans l'éther n'a qu'une cond. presque nulle. Entre les conc. corresp. aux cond. nulle et maxima, il y a une série de conc. pour lesquelles le liquide se partage en deux couches.

A. CORVISY.

Combinaisons du bromure et de l'iodure de magnésium avec les aldéhydes, les cétones et les acétals ; B. N. MENSCHOUTKINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1317-1335 ; 1906). — L'ald. benzoïque forme avec $MgBr^2$ et MgI^2 des comb. moléc. qu'on prépare comme les autres comb. analogues déjà décrites. On connaît $MgBr^2.3C^6H^5COH$, F. 159° et $MgI^2.6C^6H^5COH$, F. 139° . — Avec l'acétone, $MgBr^2$ et MgI^2 forment de même $MgBr^2.3CH^3COCH^3$, F. 92° et $MgI^2.6CH^3COCH^3$, F. $106^\circ,5$. La solubilité de ces corps a été déterminée dans l'ald. benzoïque et dans l'acétone respectivement, depuis 0° jusqu'aux températ. de décomposition. — L'hydrate de chloral fondu agit énergiquement sur le diéthérate de $MgBr^2$ en donnant $MgBr^2.3CCl^3CH(OH)^2$. — On a aussi préparé et étudié qq. comb. avec les acétals : $MgBr^2.2CH^3(OCH^3)^2$, F. 112° et $MgI^2.2CH^3CH(OC^2H^5)^2$, F. 86° . — L'éther orthoformique réagit aussi sur les diéthérate en donnant naissance aux comp. $MgBr^2.2CH(OC^2H^5)^3$ F. env. 114° , et $MgI^2.2CH(OC^2H^5)^3$, ce dernier décomposable.

A. CORVISY.

Sur une combinaison cristallisée de l'acide acétique et de l'acide bromhydrique; A. E. TCHITCHIBABIN (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1104-1105; 1906). — Si l'on sature l'ac. acétique crist. par HBr sec, le gaz est absorbé avec dégagement de chaleur, et on obtient un liq. épais qui, abandonné au froid, donne des crist. F. $+ 7^{\circ}\text{--}8^{\circ}$, dont la comp. est $(\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2)^2\text{HBr}$.

A. CORVISY.

Sur les acides l- et d-isocaproiques; C. NEUBERG et B. REWALD (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 403-413; 7.4.1908). — L'acide $\beta\beta$ -méthyléthylpropionique racémique a été dédoublé à l'aide des sels de brucine, le sel de l'acide gauche cristallisant facilement, tandis que celui de l'acide droit reste dans les eaux mères huileuses. L'acide gauche passe à $195\text{--}196^{\circ}$ et donne $[\alpha]_D^{17} = -8^{\circ},98$ en solution à 21.4 p. 100 dans la ligroïne. Son sel d'argent, en aiguilles microscopiques, est sol. à la temp. ord. à raison de $0^{\text{gr}},2169$ dans 100^{cc} d'eau, tandis que ce volume d'eau dissout $0^{\text{gr}},8803$ du sel inactif. L'acide droit passe aussi à $195\text{--}196^{\circ}$ et $[\alpha]_D = +7^{\circ},93$ pour une sol. à 22.24 0/0 dans de la ligroïne. Le sel d'argent de cet acide est semblable à celui de l'acide gauche.

E. LAMBLING.

Addition au mém. : Rôle des hydrures métalliques dans les réactions réductrices, etc.; S. FOKINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 855-858; 1906). — L'idée exprimée par l'auteur que les propriétés de H occlus par les métaux sont analogues à celles de H comprimé, est confirmée par les exp. de réduction effectuées sous forte pression et à des températ. relativement peu élevées, ce qui est d'accord avec les observations d'Ipatief. — La substance à réduire, additionnée de poudre de Ni réduit (ou de Co, de Pd), était placée dans la branche horizontale d'un tube de verre recourbé; dans l'autre branche on avait mis de la limaille de Zn (ou de Fe) et SO^4H^2 dil., préalablement séparé de Zn par un peu de paraffine, qu'il suffisait de fondre pour produire H. En chauffant plus ou moins fortement les deux parties du tube qui était scellé, on opérait la réduction à des températures et à des pressions plus ou moins élevées. — L'ac. oléique avec Ni n'est pas réduit à 100° sous 26,5 atm.; à 100° et sous 35 atm., au bout de 20 heures, le produit fond à $44\text{--}45^{\circ}$; à 100° et sous 60 atm., au bout de 12 heures le produit fond à $62\text{--}64^{\circ}$. — La réduction des glycérides se fait moins bien que celle de l'acide libre; toutefois l'huile de lin et les autres huiles siccatives se transforment en

substances à indice d'iode moindre, d'abord du type des huiles d'œillette et de tournesol, puis des huiles de sésame ou de coton. Les huiles d'amandes et d'olives deviennent des graisses semblables à celles du bœuf ou du mouton. Des huiles à indice d'iode élevé exigent plus de temps mais finalement donnent aussi des graisses solides. — Le diméthylallylcarbinol se comporte comme l'ac. oléique.

A. CONVISY.

Décomposition fermentative des graisses ; S. FOKINE (*Journ. Soc. phys. ch. R.*, t. 38, p. 858-878 ; 1906). — Toutes les plantes connues comme contenant un ferment capable de décomposer les graisses sont vénéneuses, ce qui a pu faire supposer que ce sont les alcaloïdes qui provoquent l'hydrolyse des graisses. Les expériences de l'auteur démontrent qu'il faut admettre comme agent de saponification un ferment spécial, une *lipase* (il appelle *lipase* le ferment qui agit en milieu acide, pour le distinguer de la stéapsine qui agit en milieu alcalin), les alcaloïdes ne jouant qu'un rôle secondaire encore mal élucidé. Cette lipase ne se forme pas pendant la germination, comme la diastase des graines amylacées, mais le pouvoir saponifiant des graines devient 2 à 3 fois plus grand chez beaucoup de plantes ; pour la graine de ricin, il ne change pas. On peut réaliser les mêmes modifications du ferment que produit la germination en broyant les graines avec une petite quantité d'une sol. acide à 0.01 0/0 et abandonnant pendant quelques jours en vase clos, à une températ. douce.

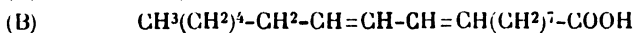
L'auteur a étudié l'action des graines de ricin, de grande chélidoine, de plusieurs espèces de linaires, etc., sur diverses graisses, huiles et éthers d'acides gras. — Les lipases de *chelidonium majus* et de *linaria purpurea* présentent une grande ressemblance : elles décomposent le glycéride de l'ac. sébacique, les éthers des acides gras supérieurs et du glycol ; mais, en comparaison de celle du ricin, elles n'ont qu'une action très limitée sur les éthers de l'érythrite ; elles sont peu influencées par la concentration et la quantité (dans certaines limites) des acides employés et des produits de la réaction (glycérine, acides gras libres) ; elles donnent une décomp. à peu près totale des glycérides (caprylates, beurre, huile de coco). L'auteur pense que la lipase des plantes septentrionales est différente de celle du ricin. — Les éthers des alcools polyatomiques (et des glucoses) avec les acides gras supérieurs peuvent être saponifiés par toutes les lipases ; les alcools monoatomiques à P. mol. peu élevé sont, au contraire, poisons du ferment, ce qui explique pourquoi l'oléate d'amyle est à peine décomposé, tandis

que le blanc de baleine l'est dans la proport. de 50 0/0. Les acides des séries cycliques (ac. benzoïque, naphténiqes, etc.) tuent le ferment. La plupart des acides solubles, dans des lim. de conc. de 1/60 à 1/100 N, donnent la même activité au ferment, à en juger d'après la marche de l'hydrolyse; quelques-uns (NO^3H , HCN , PO^4H^3 , mais non HF) paraissent être des poisons; les acides aminés (asparagine, alanine, glyocolle) ne provoquent pas de décomp. — Les graines possèdent une quantité de lipase bien supérieure à celle qui est nécessaire pour saponifier leur matière grasse (400 à 500 fois plus chez la chélidoine, 125 fois plus chez le ricin). — La réaction n'atteint pas sa limite en raison de l'influence des produits formés (glycérine et acides gras), mais elle n'est pas réversible; si l'on enlève la glycérine, on peut la poursuivre beaucoup plus loin, et en diminuant l'influence des acides gras par addition d'une nouvelle quantité de graines fraîches, on peut la rendre presque totale. La réaction obéit bien à l'équation :

$$\frac{1}{t} \log \frac{A-x}{A} = \text{const.}$$

quand on opère sur des masses considérables. A. CORVISY.

Sur la structure des acides des huiles siccatives ; G. L. GOLDSOBEL (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 904-912 ; Proc.-verb. ; 1906). — On admet que les huiles siccatives contiennent un ac. diéthylénique, l'ac. linolique $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^2$ et deux acides triéthyléniques, les ac. linoléniqes et isolinoléniques $\text{C}^{18}\text{H}^{30}\text{O}^2$. — Pour établir la structure de l'ac. linolique, l'auteur s'est basé sur les faits suivants : 1° Les acides des huiles siccatives (mélange brut) et leurs premiers produits d'oxydation : ac. tétra-oxystéarique (ac. sativique) et hexa-oxystéarique (ac. linusique et isolinusique) donnent par oxydation ultérieure (parfois avec un rend^t presque théorique) de l'ac. azélaïque et des ac. volatils. — 2° Les acides non saturés naturels (oléique, ricinoléique et érucique) ont tous la double liaison entre les 9° et 10° at. de C, à partir du CH^3 terminal. — 3° Les ac. oléique, ricinoléique et les ac. dioxystéarique et trioxystéarique qui en dérivent, donnent, par oxydation par MnO^4K , l'ac. azélaïque. — 4° Le processus normal de déshydratation de l'acide $\text{CH}^3.(\text{CH}^2)^5.\text{CHOH}.\text{CH}^2.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$ conduirait aux formules :



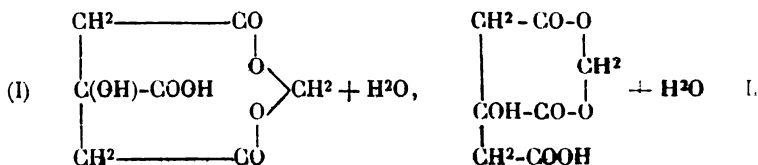
qui paraissent les plus probables pour l'ac. linolique.

L'ac. tétra-oxystéarique peut avoir de nombreux isomères de structure ou de configuration (Hazura a observé, en effet, pour ce corps des points de f. variant de 159° à 173°). L'auteur a traité de grandes quantités d'huile de tournesol, afin d'isoler l'acide fusible à 173° (ac. sativique de Hazura). Ce corps, oxydé par MnO_4K en milieu faiblement alcalin, a fourni, outre l'ac. sativique non altéré (env. 30 0/0), des acides colorés insol. dans l'eau et sol. dans l'alcool, de l'ac. oxalique, de l'ac. azélaïque et de l'ac. caproïque, dont la formation n'avait jamais été observée dans une telle oxydation. Ce dernier acide forme la majeure partie de la masse des acides entraînés par la vapeur d'eau ; il a été caractérisé par l'analyse du sel d'Ag. Sa formation fixe la position de la seconde liaison éthylénique et indique pour l'ac. linolique la form. (A) ci-dessus. Ce résultat est confirmé par l'étude de l'ac. tétrabromostéarique, F. 113°4. — L'auteur a essayé sans succès, en traitant l'ac. tétrabromo-stéarique par KOH alcoolique, d'obtenir l'acide à deux liaisons triples correspondant à l'ac. linolique ; toutefois, en faisant agir à froid 2 à 4 mol. de KOH en sol. alcool. saturée, on a obtenu un liquide huileux, jaune clair, ayant la comp. de l'acide dibromé. Si l'ac. linolique a la formule (B), l'enlèvement de 2HBr doit donner l'ac. $\text{CH}_3\text{.}(\text{CH}_2)^5\text{.CHBr-CH=CH-CHBr-}(\text{CH}_2)^7\text{-COOH}$, capable de fournir la réaction pyrrolique ; or, l'acide obtenu ne donne pas cette réaction. Il semble qu'il se forme un peu du corps cherché $\text{CH}_3\text{.}(\text{CH}_2)^4\text{.C}\equiv\text{C.CH}_2\text{.C}\equiv\text{C.}(\text{CH}_2)^7\text{.COOH}$, car si l'on dissout l'acide huileux dans SO_4H_2 conc. et froid et qu'on verse la sol. rouge brun dans l'eau, il se forme un ppté brun qui donne la réaction pyrrolique ; la sol. de ce corps dans l'éther et la ligroïne dépose une très petite quant. d'un corps blanc, F. 89-93°, donnant avec une extrême netteté la réact. pyrrolique. C'est probablement l'ac. dicélostéarique-9.12 (F. 96°5), découvert par l'auteur, ou son isomère 10.13 encore inconnu, ou encore un mélange des deux.

A. CORVISY.

Sur la condensation de quelques oxyacides avec l'aldéhyde formique sous l'influence de l'acide picrique ; E. J. ORLOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1211-1216 ; 1906). — En chauffant dans l'alcool méthylique un mél. de 1 mol. d'ald. formique, 1 mol. d'ac. picrique et 1 mol. d'ac. citrique, on obtient un produit de condens. insol. dans l'éther, sol. dans l'eau chaude (cristaux incolores) dont la comp. répond à $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$. Chauffée à 110-118°, cette substance perd H_2O et se transforme en un liq. sirupeux de comp. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. C'est un acide mono-

basique; sa structure doit être (I) ou (II). Ses sels sont peu cara-



téristiques. — De même, si l'on chauffe une sol. méthylalcool. d'ac. picrique (2 mol.), d'ald. formique (2 mol.) et d'ac. tartrique (1 mol.) on obtient des lamelles jaunâtres f. à 115-117°, sol. dans l'éther, l'alcool, l'eau, CHCl_3 , C^6H_6 , $\text{C}^6\text{H}_5\text{NO}_2$, qui répondent à la formule $2\text{C}^6\text{H}_2(\text{NO}_2)^3\text{OH} + \text{C}^6\text{H}_6\text{O}_6$; la cryoscopie indique une dissociation en 3 moléc.

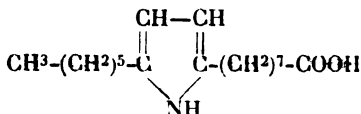
A. CORVIST.

Essai de condensation de l'éther acétylacétique et de l'aldéhyde formique en présence de la soude caustique; E. J. ORLOFF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1200-1204; 1906). — L'action de l'ald. formique sur l'éther acétylacét. en présence d'alcali a fourni à l'auteur des produits gommeux dont il décrit les propr. et dont l'un paraît répondre à la formule $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}_2$.

A. CORVIST.

Sur l'acide dicéto-9.12-stéarique G. L. GOLDSOBER (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 900-901; 1906). — L'ac. dicéto-stéarique $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}^2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-(CH}_2\text{)}^2\text{-COOH}$ a été produit par oxydation au moyen de CrO_3 de l'ac. céto-oxystéarique-9.12 obtenu autrefois par l'auteur (*Bull.* (3), t. 14, p. 296) et qui lui avait servi à établir la structure de l'ac. ricinoléique. L'ac. céto-oxystéarique fournit la réaction pyrrolique, mais on n'a pu en obtenir un dérivé cyclique. L'ac. dicéto-stéarique-9.12 est en lamelles argentées. F. 96°5, insol. dans l'eau, peu sol. dans l'alcool, le benzène, l'ac. acétique, moins sol. encore dans l'éther et la ligroïne, mais assez sol. à chaud dans l'alcool, l'ac. acétique et le benzène; il possède les propriétés des dicétones-1.4. Chauffé au delà du point de f., il perd peu à peu $3\text{H}_2\text{O}$. Il rougit à l'air en présence de vapeurs ammon.; chauffé avec de l'acétate d'ammon., il rougit un copeau de sapin humecté de HCl . Il se dissout dans SO_4H_2 conc. avec coloration jaune; l'addition d'alcool à cette sol. donne une fluorescence jaune vert. Les sels de Na, K, NH_3 sont peu sol. dans l'eau; les autres sels y sont insol. Parmi les dérivés, on a obtenu la dioxime, F. 112-113°; la disemicarbazone, F. 163°; le dérivé

pyrrolique, l'ac. α -hexylpyrrol- α -octylique



à propriétés acides très marquées, F. 73°, donnant la réaction pyrrolique. Il se transforme facilement en un corps rouge foncé, un dérivé dipyrrolique, probablement. On a aussi obtenu, mais non encore étudié, la phénylhydrazone et les dérivés furanique et thiophénique.

A. CORVISY.

Sur l'éther acide de l'ac. adipique ; N. B. ZÉLINSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 931-932 ; Proc.-verb. ; 1906). — L'éther $\text{COOH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOC}^2\text{H}^5$ a été obtenu comme produit secondaire dans l'éthérification de l'ac. adipique ; Eb. 164° sous 11 mm. et 284° sous la press. ord. (sans décomp.) ; masse cristalline, ayant l'aspect du verre, F. 37°.

A. CORVISY.

Une nouvelle synthèse de l'isoleucine ; W. BRASCH et E. FRIEDMANN (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 376-380 ; 6.1908). — L'ac. isobutylmalonique obtenu à l'état de sirop par Friedmann (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 4, p. 1364), a pu être amené à cristallisation dans le vidé sulfurique, et transformé en son dérivé α -bromé, qui, par perte de CO^2 (Friedmann, *loc. cit.*), a donné l'ac. α -bromo- β -méthyléthylpropionique. Enfin cet acide, abandonné à froid avec NH^3 aq. à 25 0/0 pendant 5 j., a fourni l'ac. α -amino- β -méthyléthylpropionique, c.-à-d. l'isoleucine cherchée.

E. LAMBLING.

Sur la réaction du biuret ; L. A. TCHOUGAEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1083-1084 ; Proc. verb. ; 1906). — En traitant par les alcalis caustiques des sol. alcool. aq. d'acétate de Cu (ou de CuCl^2) et de succinimide en excès, l'auteur a obtenu une série de comb. complexes du type $(\text{Su})^2\text{Cu}.2\text{SuM}.n\text{H}^2\text{O}$ (M = métal alcalin). Ces substances sont cristallisées et très stables à l'état solide ; leurs sol. aq., au contraire, ne sont stables qu'en présence d'alcool et d'un excès de succinimide alcaline SuM ; autrement, elles se décomp. avec dépôt de $\text{Cu}(\text{OH})^2$. Les comb. de K, Rb et Cs sont rouges avec reflet violet ; celles de Na et Li sont outremer clair. Par leur composition et leur teinte, ces comp. se rattachent intimement à ceux dont la formation s'explique par la

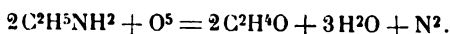
réaction biurétique des matières protéiques. Ils se distinguent des derniers par leur stabilité moindre vis-à-vis de l'eau, et parce qu'à une moléc. de biuret corresp. deux moléc. de succinimide (de même que 2 moléc. de NH_3 équivalent à une moléc. d'éthylène-diamine dans les comp. complexes du Co ou du Ni). Comparant ces résultats à ceux déjà obtenus avec les comp. complexes du type métallo-ammonique, l'auteur arrive aux conclusions suivantes : 1° la réaction du biuret paraît être une des nombreuses propriétés propres au groupe NH_2 de former des comb. complexes avec les métaux lourds (surtout ceux du VIII^e gr. du système périodique) ; 2° par analogie avec tout une série d'autres complexes, on peut penser que dans la formation des comp. biurétiques, l'at. Cu s'unit directement (par ses valences complémentaires) avec deux groupes amidés, ce qui ferme l'anneau :



3° une des conditions de la formation des comp. biurétiques paraît être la présence de deux groupements CONH_2 , C^2NH_2 , ou $-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ unis directement entre eux ou par l'intermédiaire d'un at. tel que C ou N ; c'est précisément dans ces conditions que peuvent se former avec l'at. Cu des anneaux à 5 ou 6 chaînons ; 4° il semble que dans la formation des complexes biurétiques, le rôle des alcalis caustiques soit d'accentuer le caractère basique des groupes amidés, affaibli par la présence des groupes CO, CS, etc.

A. CORVISY.

Un cas d'oxydation d'une amine primaire de la série grasse ; K. V. CHARITCHKOF (*Journ. Soc. phys. chim.*, R., t. 38, p. 1294-1295 ; Proc. verb. ; 1906). — En distillant l'éthylamine en présence de PbO_2 (ou mieux le chloroplatinate d'éthylamine avec NaOH), on obtient de l'ald. acétique :



La méthylamine, dans ces conditions, donne aussi des produits réducteurs.

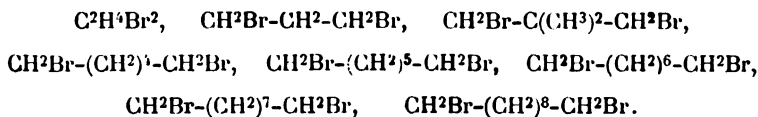
A. CORVISY.

Action des amines sur le réactif de Nessler ; K. V. CHARITCHKOF (*Journ. Soc. phys. chim.*, R., t. 38, p. 1067-1068 ; Proc. verb. ; 1906). — Toutes les amines donnent des comp. mercuriques complexes avec la sol. alcaline de KI et HgI_2 ; mais quelques

unes (principalement les amines supérieures, insol. dans l'eau, et beaucoup d'amines cycliques) ne réagissent que si elles sont à l'état de sels. Les amines tertiaires appartiennent à cette catégorie. — Ne forment des composés colorés parmi les amines primaires que CH_3NH_2 et $\text{C}^3\text{H}_7\text{NH}_2$, et parmi les secondaires que $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$; les amines tertiaires ne donnent pas de coloration. — Ce qui est remarquable c'est que $\text{C}^3\text{H}_5\text{NH}_2$ se comporte comme les amines tertiaires, tandis que $\text{C}^3\text{H}_7\text{NH}_2$ donne une comb. brun foncé, se distinguant par sa teinte de l'iodure de mercurammonium. $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ donne un comp. orangé. Les comp. blancs formés par $(\text{C}^3\text{H}_5)(\text{C}^3\text{H}_7)\text{NH}$ et les amines tertiaires, prennent par dessiccation une teinte jaune citron, tandis que dans ces conditions les comb. jaune de CH_3NH_2 et orangée de $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ brunissent. CH_3NH_2 donne une opalescence qui est un indice qualitatif. — Dans tous les cas, ces comb. mercurielles sont peu sol. dans l'eau et l'alcool, mais sol. dans KI (à l'exception de celle de l'isobutylamine). A. CORVISY.

Les amines dans les eaux météoriques; K. V. CHARITCHKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1068-1070; Proc. verb.; 1906). — Des eaux de pluie ou provenant de la fusion de la grêle tombée à Grosnyi ont donné avec le réactif de Nessler des colorations différentes de celle que donne NH_3 ; l'absence de la réaction des carbylamines et la coloration indiqueraient la présence de diméthylamine. A. CORVISY.

Action des amines secondaires sur les dérivés dibromés des hydrocarbures saturés; V. A. SOLONINA (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1284-1286; Proc. verb.; 1906). — On a jusqu'ici étudié l'action sur la diéthylamine, la dipropylamine et la pipéridine de 24 dérivés dibromés des carbures saturés de structures variées. Les résultats généraux peuvent se formuler ainsi : 1° Les dibromures dans lesquels Br se trouve dans deux groupes CH_2Br qui ne sont pas en position 1.4 ou 1.5, réagissent sur deux mol. d'amine second. en donnant exclusivement les diamines tert. corresp.; c'est le cas des bromures



2° Les dibromures dans lesquels les deux Br sont fixés à des C voisins, l'un étant primaire et l'autre secondaire, fournissent outre

le dér. monobromé non saturé, des diamines, ainsi que de petites quantités de monamines tertiaires non saturées; c'est le cas des bromures $\text{CH}^3.\text{CHBr}.\text{CH}^2\text{Br}$, $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CHBr}.\text{CH}^2\text{Br}$ et $(\text{CH}^3)^3\text{CH}.\text{CHBr}.\text{CH}^2\text{Br}$. — 3° Les dibromures dans lesquels les deux Br, tous deux secondaires, se trouvent fixés à deux C voisins, donnent, outre les dér. monobromés non saturés, des diamines et surtout des monamines tertiaires non saturées; c'est le cas des bromures $\text{CH}^3.\text{CHBr}.\text{CHBr}.\text{CH}^3$, $\text{CH}^3.(\text{CH}^2)^2.\text{CHBr}.\text{CHBr}.\text{CH}^3$ et $\text{CH}^3.(\text{CH}^2)^4.\text{CHBr}.\text{CHBr}.\text{CH}^3$. — 4° Les dibromures dans lesquels les deux Br sont fixés à deux C voisins, dont l'un est tertiaire, et l'autre ou primaire, ou secondaire, ou tertiaire, ne donnent, en plus des dér. monobromés ou des carbures non saturés, que des monamines tertiaires non saturées. C'est le cas des bromures



5° Quant aux dibromures où les Br sont en position 1.4 ou 1.5, plusieurs cas sont à considérer : (a) Si les deux Br sont primaires (Ex. $\text{CH}^2\text{Br}.\text{CH}^2)^3.\text{CH}^2\text{Br}$), on obtient exclusivement des sels d'ammoniums quaternaires cycliques. — (b) Si l'un des Br est primaire et l'autre secondaire (Ex. $\text{CH}^3.\text{CHBr}.\text{CH}^2)^3.\text{CH}^2\text{Br}$, et $\text{CH}^3.\text{CHBr}.\text{CH}^2)^3.\text{CH}^2\text{Br}$), on obtient, outre les sels d'ammoniums quaternaires, de très petites quantités de monamines non saturées. — (c) Si les Br sont second. (Ex. : $\text{CH}^3.\text{CHBr}.\text{CH}^2)^3.\text{CHBr}.\text{CH}^3$) on obtient, outre les sels d'ammoniums quaternaires cycliques, un peu de dér. monobromés et de carbures non saturés, et une quant. insignifiante d'amines tertiaires non saturées. — (d) Si l'un des Br est tertiaire et l'autre primaire ou secondaire, on n'obtient que très peu de sels d'ammoniums quaternaires cycliques et il se forme principalement des dér. monobromés ou des carbures non saturés, ainsi que des monamines tertiaires non saturées. C'est le cas des bromures



— (e) Si les deux Br sont tertiaires, il ne se forme pas du tout de sels d'ammoniums quaternaires cycliques, et l'on n'obtient que de faibles quant. d'amine tertiaire, avec un carbure ou un dér. monobromé non saturé. C'est le cas de $(\text{CH}^3)^2\text{CBr}.\text{CH}^2)^3.\text{CBr}(\text{CH}^3)^2$.

Quant à la structure des groupes non saturés dans les monamines tertiaires obtenues au moyen des bromures dans lesquels les deux Br sont fixés à des C voisins, il se trouve que ces groupes sont formés par la substitution du résidu de l'amine à un Br et par l'élimination de l'autre Br à l'état de HBr, H étant enlevé au C

sur lequel n'est pas le résidu de l'amine. Ainsi l'amine dér. de $(\text{CH}^3)_2\text{CBr}.\text{CH}^2\text{Br}$ a la structure $\text{CH}^2:\text{C}(\text{CH}^3).\text{CH}^2\text{NR}^2$; celle dér. de $\text{CH}^3.\text{CHBr}.\text{CHBr}.\text{CH}^3$ est $\text{CH}^2:\text{CH}.\text{CH}(\text{CH}^3)\text{NR}^2$, etc.

A. CORVISY.

Sur la décomposition des chlorures et des hydrates d'ammoniums quaternaires; V. A. SOLONINA (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1287; Proc. verb.; 1906). De l'étude de plus de 100 composés, on a pu déduire les généralités suivantes : 1° Dans la décomposition des chlorures et des hydrates d'ammon. quaternaires à radicaux divers, ceux qui s'éliminent le plus facilement sont ceux qui peuvent le plus facilement entrer en combinaison; il y a toutefois quelques exceptions : (a) le radical CH^3 , qui est très actif, se sépare difficilement dans la décomp. des hydrates; dans celles des chlorures, il se comporte normalement; (b) plus les comb. des radicaux avec les halogènes sont décomposées facilement par les alcalis alcool., plus ces radicaux se séparent facilement lors de la décomp. des ammoniums quaternaires. 2° C'est dans la décomp. des chlorures que se manifeste la facilité plus ou moins grande de séparation des radicaux. 3° Dans la décomp. de certains hydrates d'ammon. contenant des radicaux non saturés ou des hydrates diammoniques, on a observé la formation d'aldéhydes. Ainsi dans la décomp. de l'amm. quaternaire contenant le radical allyle et du comp. diammonique contenant le radical triméthylène $\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2$, on a obtenu l'aldéhyde non saturée $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}$, qui est évidemment identique au produit obtenu par Knorr dans la dist. avec KOH du chlorure de diméthylbistriméthylènediammonium et qu'il avait par erreur considéré comme l'éther diisoallylique. Dans la décomp. de $\text{C}^3\text{H}^4\text{N}^2(\text{C}^3\text{H}^5)^6(\text{OH})^2$, on a observé la formation d'ald. acétique. — 4° Dans la décomp. des hydrates ammon. on a observé dans certains cas la formation d'amines secondaires. Ainsi, contrairement aux indications qu'on trouve dans la littérature, l'hydrate de tétrallylammonium fournit par décomp. presque exclusivement la diallylamine.

A. CORVISY.

Sur l'existence de deux isomères du chlorure de cyanogène; A. I. LIDOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1058-1061; Proc. verb.; 1906). — L'auteur croit que CNCl obtenu suivant les divers modes de préparation connus est un mél. de deux isomères, en proport. qui dépendent de la température, de la conc. des solutions, de la nature du composé cyanogéné employé pour la prép.,

etc. Ce gaz éprouve une diminution de poids et de vol. variable lorsqu'on le chauffe en présence d'un métal, tel que Sb ou Ag ; tout Cl n'est pas absorbé par le métal. De même les expér. de combustion de CNCl au moyen de CuO, de CrO^{Pb} , de O, etc., ne donnent jamais des résultats concordants avec des échantillons préparés de façons différentes. D'ailleurs les const. physiques données par les divers auteurs pour CNCl sont loin d'être concordantes.

A. CORVISY.

Sur la constitution du benzène ; J. OSTROMYSLENSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1358-1388 ; 1906). — L'auteur cherche à établir par l'expérience l'existence d'isomères parmi les dérivés ortho du benzène. La sol. étherée ou alcoolique du chloro-1-dinitro-2.4-benzène, saturée de NH^3 , a fourni, avec rend^t faible d'ailleurs, un dinitrophénol-2.4, qui après purification fond à $85^{\circ}, 1$ (?), tandis que le dinitrophénol-2.4 préparé avec $\text{Cl}(\text{NO}^2)^2\text{C}^6\text{H}^3.1.2.4$ et KOH, fond à $113-114^{\circ}$; ces deux isomères présentent encore d'autres différences ; leurs dérivés alcalins, entre autres, n'ont pas la même teinte et ne retiennent pas la même quant. d'eau de crist.

L'auteur conclut de là qu'il n'est plus rigoureusement prouvé que les dérivés bisubstitués du benzène n'existent que sous trois formes isomériques. La dernière partie du travail contient un essai théorique de résolution du problème de la constit. du benzène par la méthode cristallographique.

A. CORVISY.

Combinaisons du bromure et de l'iodure de magnésium avec l'aniline et la phénylhydrazine ; B. N. MENSCHOUTKINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1229-1240 ; 1906). — Les amines réagissent facilement sur les étherates de MgBr^2 et de MgI^2 ; il se sépare $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{O}$ et le sel magnésien s'unit à l'amine. — Avec l'aniline on obtient, suivant les prop. employées, les comb. $\text{MgBr}^2.6\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ (lamelles rhombiques) $\text{MgBr}^2.4\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ et $\text{MgBr}^2.2\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$. La courbe de solubilité du système $\text{MgBr}^2 + \text{aniline}$ dans l'aniline est formée de trois parties. La 1^{re}, correspondant à $\text{MgBr}^2.6\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$, s'arrête à 103° , pour 7,84 0/0 de MgBr^2 et 23,5 0/0 de $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$. A 103° , un pt d'inflexion de la courbe indique la formation du comp. $\text{MgBr}^2.4\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ (longues aiguilles). A 237° , nouveau pt d'inflexion, formation de $\text{MgBr}^2.2\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ (petits cristaux). Vers 270° , ce corps se décompose. Il est sol. dans l'alcool, sans déc. — MgI^2 s'unit aussi à $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ pour donner $\text{MgI}^2.6\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$, crist. pseudo-rhomboédriques. La courbe de sol. a un pt d'inflexion à

188-189°, corresp. à $\text{MgI}^2.4\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ (lamelles). — La phénylhydrazine forme avec MgBr^2 la combinaison $\text{MgBr}^2.6\text{C}^6\text{H}^5\text{-NH-NH}^2$ (longues aiguilles); un pt d'inflexion à 100° indique la format. d'un autre comp. crist. en lamelles qui est probablement $\text{MgBr}^2.4\text{C}^6\text{H}^5\text{.NH.NH}^2$.

A. CORVISY.

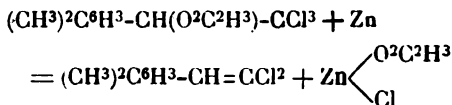
Ioduration des phénols en présence d'une solution de borax et production du pseudo-iodoso-iodobenzène; E. J. ORLOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1204-1211; 1908). — L'auteur rappelle que l'alizarine dissoute dans une sol. de borax et addit. d'une sol. de I fournit, après plusieurs jours à la tempér. ordinaire, un dér. iodé brunâtre à reflet verdâtre. Si l'on a employé une liq. titré de l'iode, on peut déterminer l'iode fixé par un titrage à $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$. Cette réaction a été appliquée à d'autres phénols; on a trouvé que pour chaque mol. le phénol exige 3 at. I; le β -naphthol, 3 at. I; l' α -naphthol, 4,19 at. I; la résorcine, 3,135 at. I; le pyrogallol, env. 5 at. I; le thymol, env. 4 at. I; l'hydroquinone, 1,996 at. I; le salicylate de Na, env. 5 at. I. Les produits d'ioduration du phénol, du β -naphthol, de l' α -naphthol, du thymol, du pyrogallol et du salicylate sont des pptés bruns insol.; dans les autres cas, ce sont des comb. sol. L'ioduration exige, suivant les cas, un, deux ou trois jours. — Le dér. iodé de $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$ est en minces écailles jaunâtres ou en aig. rosées (de CHCl^3), à odeur de CHI^3 ; F. 144-145°; ce corps est sol. dans CCl^4 , $\text{C}^6\text{H}^5\text{NO}^2$ et dans NaOH , d'où HCl le ppte en poudre crist. blanche. L'analyse indique la comp. $\text{C}^6\text{H}^4\text{I}(\text{OI})$, et la cryoscopie une formule triple $[\text{C}^6\text{H}^4\text{I}(\text{OI})]^3$. L'auteur nomme ce corps *pseudo-iodoso iodobenzène*. En sol. dans NaOH , ce corps réagit avec le chlorure de nitrodiazobenzène, en formant un pigment jaune, sol. en violet dans les alcalis, de formule $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)\text{N}:\text{NC}^6\text{H}^3\text{I}(\text{ONa})$.

A. CORVISY.

Synthèse et transformations du trichlorométhyl-m-xylyl-carbinol; E. K. FRITZMANN (*Journ. Soc. phys. chim.*, t. 38, p. 1046-1048; Proc. verb.; 1906). — L'alcool trichloré en question a été obtenu au moyen du composé organomagnésien du bromo-4-m-xylène et du chloral. Eb. 158°-160° sous 11 mm.; $d_4^{20} = 1,3437$; $d_4^{30} = 1,3258$; liq. jaune, épais. — Chauffé avec 10 vol. d'eau pendant 10 h. à 200°, en tubes scellés, il a fourni de l'ald. m-xylylique-1.3.4 et de l'*ac. m-xylyloxy-acétique*, F. 103°5.

L'éther acétique (anh. acétique), est un liquide épais, jaune verdâtre, crist. par refroidissement; Eb. 164°-165° sous 12 mm.;

les copeaux de Zn réagissent lentement sur la sol. alcoolique de cet éther ; au bout de 10 heures de chauffe à 100°, on a obtenu le diméthylchlorostyrolène asymétrique :

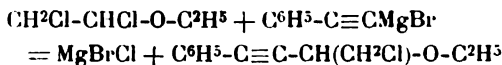


Liq. assez mobile, jaune clair ; Eb. 124°-127° sous 15 mm. ; $d_0^n = 1,171$; $d_0^{20} = 1,1531$; MR = 56,703 (théor. 54,86).

La structure de ce corps a été établie comme suit : Avec KOH alcool., après 5 heures de chauffe à 100°, on a obtenu l'ac. *m*-xylylacétique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}_3)^2-\text{CH}^2-\text{COOH}$, le chlorodiméthylphénylacétylène $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}_3)^2.\text{C}\equiv\text{CCl}$, et l'acétal éthylique de l'aldéhyde *m*-xylylchloracétique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}_3)^2.\text{CH}^2.\text{CCl}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$.—L'oxydation par MnO^4K fournit l'ac. *m*-xylyloxy-acétique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}_3)^2.\text{CHOH}.\text{COOH}$. F. 103° et l'ac. xylylique, F. 127°-128°.

A. CORVISY.

Action du bromure de magnésium-phénylacétylène sur l'éther dichloréthylique ; synthèse de l'éther phénylacétylène-monochloréthylique ; J. I. IOTSITCH (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 920-921 ; Proc.-verb. ; 1906).—L'action du bromure de Mg-phénylacétylène (1 mol.) sur l'éther dichloréthylique (1 mol.) fournit l'éther phénylacétylène-monochloréthylique :



liquide, éb. 165-167° sous 31 mm., donnant avec Br un composé cristallisé, F. 55-57°.

A. CORVISY.

Action de l'oxygène sur le bromure de magnésium-phénylacétylène ; J. I. IOTSITCH (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 921 ; Proc. verb. ; 1906). — Par act. de O sur $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}\equiv\text{CMgBr}$, on obtient le diphenyldiacétylène $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}.\text{C}^6\text{H}^5$, F. 88°.

A. CORVISY.

Sur les sels de cuivre de l'acide phénylamino-acétique ; G. L. STADNIKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 943-949 ; 1906). — Si l'on traite une sol. ammoniacale de SO^4Cu par l'ac. phénylamino-acétique, on obtient des sels de nuances différentes, suivant les proport. d'acide, de SO^4Cu et de NH_3 . Jusqu'ici l'auteur a préparé et étudié les sels suivants : 1° Sel

neutre $[\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}(\text{NH}^3)\text{-COO}]^2\text{Cu}.\text{H}^2\text{O}$, petits cristaux bleu clair, insol. dans l'eau, sol. en bleu dans NH^3 . — 2° *Sel basique* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}(\text{NH}^3).\text{COOCu}.\text{OH}.\text{H}^2\text{O}$, petits cristaux bleu foncé, insol. dans l'eau, sol. dans NH^3 ; se dépose de la sol. lorsqu'on évapore NH^3 dans le vide. En sol. dans NH^3 ou en suspension dans l'eau, il se déc. par l'ébullition avec dépôt de CuO . — 3° *Sel complexe* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{N}=\text{Cu} \\ \text{COOCu} \end{smallmatrix} 1/2 + 1/2 \text{SO}^4\text{Cu} + 3\text{H}^2\text{O}$, poudre bleu pâle, insol. dans l'eau, sol. dans un excès de NH^3 ; la sol. ammon. se déc. avec form. du sel basique $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH} < \begin{smallmatrix} \text{N}=\text{Cu} \\ \text{COOCu} \end{smallmatrix} \text{OH}$, qui ne contient plus SO^4H^2 . En suspension dans l'eau, le sel complexe se déc. par ébullition avec dépôt de CuO ; il se dissout facilement dans HCl faible.

A. CORVISY.

Sur la réaction du peroxyde d'hydrogène et de la diphenylamine en solution dans l'acide sulfurique; A. OUCHAKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 959-962; 1906). — L'auteur a indiqué (*Bull.* (4), t. 2, p. 1291), que dans l'oxydation par H^2O^2 de $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{NH}$ en sol. dans SO^4H^2 il se forme deux produits amorphes, dont l'un, de composition $\text{C}^{60}\text{H}^{40}\text{N}^5\text{O}^2$, réduit par la poudre de Zn , fournit, parmi d'autres substances, une matière crist., la diphenylbenzidine $\text{C}^6\text{H}^5\text{-NH-C}^6\text{H}^4\text{-C}^6\text{H}^4\text{-NH-C}^6\text{H}^5$ (Kadiera, *Bull.* (3), t. 36, p. 462). — Les conditions d'obtention de cette dernière ont été améliorées; avec un chauffage rapide et égal, on obtient 10 0/0 de corps crist.; si l'on chauffe moins rapidement et moins fort, on ne retrouve que 50 0/0 de la diphenylamine. L'auteur a obtenu également de la diphenylbenzidine en électrolysant une sol. de $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{NH}$ dans SO^4H^2 de $d=1,51$ avec une anode de Pt et une cathode de Pb .

A. CORVISY.

Sur le dibenzylnaphtalène; I. BOGOUSSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1071; *Proc. verb.*; 1906). — En condensant le chlorure de benzyle avec le naphtalène au moyen de la poudre de Al , on a obtenu le *dibenzylnaphtalène* $\text{C}^{10}\text{H}^6(\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^5)^2$, sous forme de fines aiguilles incolores, brillantes, tricliniques, $F. 146^{\circ}5\text{-}147^{\circ}$.

A. CORVISY.

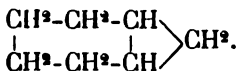
Sur de nouveaux types de carbures pentaméthyléniques; N. D. ZELINSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1288-1289; *Proc. verb.*; 1906). — L'auteur a fait la synthèse de quelques nouveaux carbures pentaméthyléniques en partant de la cyclopenta-

none et de la méthyl-1-cyclopentanone-2. Voici les propriétés de ces carbures :

Propylcyclopentane. — Éb. $129^{\circ},5-130^{\circ}$ (corr.) ; $d_4^{20} = 0,7736$; $n_D^{20} = 1,4255$, d'où $MR = 37,05$ (théor. 36,82). — *Méthyl-1-éthyl-2-cyclopentane*. — Éb. 124° (corr.) ; $d_4^{20} = 0,7736$; $n_D^{20} = 1,4255$, d'où $MR = 36,97$ (théor. 36,82). — *Méthyl-1-propyl-2-cyclopentane*. — Éb. $147^{\circ},5-148^{\circ}$ (corr.) ; $d_4^{20} = 0,7806$; $d_4^{19} = 0,7812$; $n_D^{19} = 1,4297$, d'où $MR = 41,64$ (théor. 41,43). — Tous ces carbures ont une odeur agréable, un peu douceâtre, rappelant celle des carbures de naphte bien purifiés.

A. CORVSY.

Sur l'isomérisation du méthylèncyclohexane en méthyl-1-cyclohexène-1.2 ; M. D. ZÉLINSKY et I. F. GOUTTA (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1062-1064 ; Proc. verb. ; 1906). — Le méthylèncyclohexane a d'abord été préparé par action de la quinoline ou de KOH sur l'iodure du méthylcyclohexylcarbinol, ou encore en partant de l'ac. cyclohexène-acétique. Dans le 1^{er} cas on a obtenu un carbure, Éb. $102^{\circ},8-103^{\circ}$ (corr.), $d_4^{20} = 0,8011$; dans le 2^e cas, suivant la températ., on a obtenu deux carbures : l'un, Éb. 110° , $d_4^{20} = 0,8099$, identique au méthyl-1-cyclohexène-1.2 tertiaire déjà décrit et qui se forme par chauffage de l'acide à 300° , en tube scellé ; l'autre, Éb. $106^{\circ}-107^{\circ}$ (corr.), $d_4^{20} = 0,8043$, prend naissance à tempér. peu élevée et en vase ouvert ; ce serait le méthylène-cyclohexane. L'oxydation ménagée de ce carbure par MnO^4K a fourni : un glycol (prismes rhombiques bien formés, F. $79^{\circ}-80^{\circ}$), de la cyclohexanone et un acide cétonique (ac. δ -acétylvalérique). Les mêmes produits se forment dans l'oxydation par MnO^4K du carbure obtenu (par Favorsky et Borgmann) par action de KOH alcoolique sur l'iodure du cyclohexylcarbinol. Cependant ces deux carbures ne sont pas identiques ; il semble qu'on doive attribuer au carbure bouillant à $102^{\circ},8-103^{\circ}$ la structure



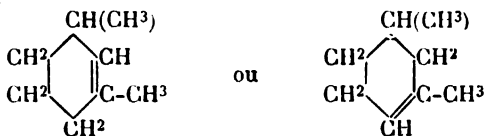
A. CORVSY.

Sur l'isomérisation des carbures cycliques non saturés de formule générale C^mH^{2m-2} ; N. D. ZELINSKY et I. F. GOUTTA (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1289-1291 ; Proc. verb. ; 1906). — Les auteurs apportent des données nouvelles au sujet de la nature chimique du carbure Éb. $102^{\circ},8-103^{\circ}$ dont il a été question dans le mémoire précéd. En premier lieu, ce carbure ne s'isomérisait pas lorsqu'on le chauffe jusqu'à 300° en tubes scellés, contrairement à ce qui a lieu pour le carbure préparé avec l'ac. cyclohexène

acétique, ce qui montre que sa stabilité est supérieure à celle du véritable méthylènegcyclohexane (Éb. 105-106°,5 corr.); en second lieu on a pu l'isomériser en méthylène-cyclohexane en passant par le dibromure. Ce dernier se forme en même temps que le dér. *monobromé* $C^7H^{13}Br$ (Éb. 85-86° sous 50 mm. ; $d_0^{20} = 1,2654$) par action directe de Br. Le *dibromure* (Éb. 105-107° sous 14 mm. ; $d_0^{20} = 1,714$) traité par la poudre de Zn et l'alc. absolu, fournit, non pas le carbure primitif, mais le méthylène-cyclohexane bouillant à 105°,5-106°. Le dér. monobromé mentionné plus haut fournit du méthyl-1-cyclohexène-1.2 lorsqu'on le chauffe avec de la quinoléine et un glycol primaire-tertiaire quand on l'oxyde par $KMnO^4$.

A. CORVISY.

Sur la nature du carbure C^8H^{14} provenant du diméthyl-1.3-cyclohexanol-3; N. D. ZELINSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1291-1292; Proc. verb.; 1906). — Ce carbure, décrit en 1901 par l'auteur et Tsélikof (*Bull.* (3), t. 28, p. 490), fournit par oxydation de l'ac. méthyl- δ -acétylvalérique, ce qui corresp. à la constitution



A. CORVISY.

Phénomènes d'isomérisation dans les carbures cycliques non saturés (II). Isomérisation dans la série du diméthylcyclohexène; N. D. ZELINSKY et J. F. GOUTTA (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1403-1405. Proc. verb.; 1906). — La cond. du chlorure de β -méthylcyclohexyle actif, $C^7H^{13}Cl$ (Éb. 92-92°,5 sous 100 mm.) avec Mg et le trioxyméthylène fournit du méthyl-1-cyclohexyl-carbinol-3, Éb. 90° sous 12 mm. et 193-195° sous la pression ord. ; $d_4^{20} = 0,9055$; $n_D^{20} = 1,4600$; $\alpha_D = -40^{\circ}24'$ ($l = 10$ cm). Les const. de l'iodure corresp. sont : Éb. 94-94°,5 ; $d_4^{20} = 1,4499$; $n_D^{19} = 1,5260$, d'où $MR = 50,36$ (théor. 49,90 pour $C^7H^{13}-CH^2I$). Cet iodure a une odeur désagréable. Traité par KOH dans différentes conditions, il fournit deux carbures C^8H^{14} , nettement différents. Ainsi avec KOH alcoolo-aq. à 100°, on obtient un carbure, Éb. 120-120°,5 (corr.) ; $d_0^{24} = 0,7950$; $d_4^{28} = 0,7967$; $n_D^{18} = 1,4438$, d'où $MR = 36,80$ (théor. 36,43 ; $\alpha_D = -26^{\circ}48'$; ce carbure ne donne pas de nitrosochlorure crist. ; il s'unit à Br, et fournit même à 70° un mélange de *dibromure* $C^8H^{14}Br^2$ (Éb. 114-116° sous 16 mm.) et de dér. *monobromé*,

(Eb. 66-68° sous 15 mm., $\alpha_D = 3^{\circ}8'$). L'action de la poudre de Zn sur la sol. du dibromure dans l'alcool absolu régénère un carbure dont les const. sont : Eb. 118-120° sous 744 mm.; $d_4^{20} = 0,7976$. $\alpha_D = -2^{\circ}12'$ et qui peut-être identique à celui dont on est parti.

Si l'on chauffe l'iodure du méthyl-1-cyclohexylcarbinol-3 à 220 avec une sol. aqueuse de KOH, le carbure C^8H^{14} qui se forme a les const. : Eb. 124-125° (corr.); $d_4^{20} = 0,7984$; $d_4^{18.5} = 0,7997$. $n_D^{18.5} = 1,4461$, d'où $MR = 38,68$ (théor. 36,43); $[\alpha]_D = 35^{\circ},24$. Odeur faiblement aromatique; c'est probablement un dérivé méthylénique du méthylcyclohexane, qui constituerait l'antipode du carbure obtenu par Wallach dans la décomp. de l'ac. méthylcyclohexène-acétique.

A. CORVISTY.

Naphtènes phénylés (II). Sur quelques dérivés du phénylcyclohexane; N. KOURSANOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1295-1304; 1906). — L'auteur poursuit l'étude des dér. du phénylcyclohexane (voy. *Bull.* (3), t. 28, p. 632). Le phénylcyclohexane chauffé pendant 24 heures à 105-110° avec cinq fois son vol. de NO^H de dens. 1,075, fournit un mélange de dérivés nitrés primaires, secondaires et tertiaires (12 à 16 0/0); les premiers sont enlevés par C^2H^5ONa , mais le dérivé tertiaire est séparé du carbure non altéré par dist. sous pression réduite. Ce dér. nitré $C^6H^{10}NO^2.C^6H^5$ est sol. dans l'alcool, le benzène, moins sol. à chaud dans la ligroïne, d'où il cristallise en longues aiguilles; F. 54°5-56°. — Pour isoler les dérivés secondaires, on ajoute à la sol. alcaline $B(OH)^3$ et on fait passer un courant de CO^2 ; on obtient ainsi un mél. f. après recrist. dans la ligroïne et l'alcool bouillant à 86-89°. Dans la nitration il se fait aussi un peu d'ac. cyanhydrique, benzoïque, succinique et très peu d'ac. glutarique.

Le phénylnitrocyclohexane tertiaire, réduit par Sn et HCl, fournit l'amine corresp., Eb. 180.5-182°5 sous 66 mm.; liquide épais, insol. dans l'eau, sol. dans l'éther, l'alcool, le benzène, la ligroïne; il fixe CO^2 de l'air et forme un carbonate solide. Les chlorhydrate, sulfate, azotate, azotite, acétate sont cristallisables. Le chloroplatinate $(C^6H^{15}NH^2.HCl)^2PtCl^4$ crist. dans l'eau bouillante en grosses écailles orangées, F. 177°.

L'action de NO^2Na sur le chlorh. de la base précédente fournit un mél. de carbure non saturé et d'alcool; le carbure $(C^6H^5C^6H^9)^2$, passe au-dessous de 156°5 (sous 28 mm.) et réagit énergiquement avec Br. Le phénylcyclohexanol $C^6H^{11}.OH.C^6H^5$, est en crist. monocliniques f. à 62-63°5, Eb. 151° sous 20 mm., sol. dans les liq. organiques.

A. CORVISTY.

Naphtènes phénylés (III). Sur les carbures $C^{13}H^{18}$; N. KOUR-SANOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1304-1317; 1906).

— L'auteur prép. les tolylcyclohexanes en cond. le chlorure de cyclohexyle $C^6H^{11}Cl$ avec le toluène. La chlorure a été obtenu par chloruration directe du cyclohexane, Eb. 80-82°, (du naphte du Caucase), en employant un dispositif spécial pour empêcher, autant que possible, la formation de dérivés polychlorés. — Pour préparer les tolylcyclohexanes, on ajoute à un mélange refroidi de 100 gr. de $C^6H^{11}Cl$ (Eb. 141-142°) et de 300 gr. de toluène pur, 4 gr. de $AlCl^3$ pulvérisé; quand le dégagement de HCl se ralentit, on laisse revenir à la tempér. ord. et au bout de 3/4 d'heure on peut fractionner. La fraction 250-265° sous 749 mm. contient le mélange des tolylcyclohexanes (97gr.). Ce mélange a été sulfoné et les acides sulfoniques ont été extraits au moyen de $CHCl^3$. Ils ne cristallisent pas, même dans le mélange de glace et de sel; ils sont sol. dans l'eau, le chloroforme, l'alcool et l'éther, peu sol. dans le benzène et insol. dans SO^4H^2 et dans la ligroïne. Leurs sels cristallisent mal. Ceux de Na, à l'exception de l'un d'eux, se dissolvent, quoique difficilement, dans C^6H^6 bouillant, ce qui a permis la séparation du sel insol. dans C^6H^6 ; celui-ci crist. dans l'alcool à 50 0/0, en écailles peu sol. dans l'eau. Les sels de Na des autres acides sulfoniques sont visqueux.

Le sel de Na insol. dans C^6H^6 , chauffé pendant 10 h. à 150-160° avec HCl fumant, a fourni le *m-tolylcyclohexane* $CH^3C^6H^4C^6H^{11}$; Eb. 257°-257°3 sous 754 mm.; $d_0^{20} = 0,9494$; $d_0^{30} = 0,9352$; $n_D^{18} = 1,5236$, d'où $MR = 56,86$ (théor. 56,55). Liquide d'odeur aromatique, se solidifiant dans le mél. de CO^2 solide et d'éther en une masse vitreuse non cristalline, sol. dans SO^4H^2 conc. et dans NO^3H fumant; il réagit peu à peu avec Br en dégageant HBr ; il est oxydé lentement par MnO^4K en sol. alcaline. Chauffé avec NO^3H de dens. 1,080, il fournit de l'ac. isophtalique ce qui établit sa constitution.

Les autres sels sulfoniques de Na, chauffés avec HCl , donnent un mél. de carbures, Eb. 250-261° sous 761 mm. Les chlorures et les amides sulfoniques corresp. sont incrist.; on a pu toutefois obtenir une anilide F. 186°5-187°5, peu sol. dans l'alcool, l'éther, plus sol. dans le chloroforme, crist. dans l'alcool en gros prismes hexagonaux (les autres anilides sont sirupeuses). Chauffée à 175-185° avec HCl fumant, cette anilide a fourni le *p-tolylcyclohexane*, Eb. 259°8-260° sous 750 mm.; $d_0^{20} = 0,9494$; $d_0^{30} = 0,9351$; $n_D^{18} = 1,5232$, d'où $MR = 56,82$ (théor. 56,85); liquide de même odeur que son isomère, se solidifiant en une masse crist. dans le

mél. de CO^2 solide et d'éther, sol. dans SO^3H^2 conc. et dans NO^2 fumant; ce carbure réagit lentement avec Br et MnO^4K alcalin. Oxydé par NO^3H faible, il fournit de l'ac. téréphthalique, ce qui établit sa constitution.

Le méthylphénylcyclohexane-1.3, a été obtenu au moyen du benzène et du chlorure de méthylcyclohexyle. Ce dernier a été préparé à part. du β -méthylcyclohexanol; on obtient d'abord un mél. de 2 isomères, l'un instable, décomp. par KOH alcoolique, et l'autre stable, Eb. $160^{\circ}5$ - 161° sous 751 mm.; c'est ce dernier qu'on a traité par C^6H^6 et AlCl^3 pour obtenir $\text{C}^6\text{H}^{10}(\text{CH}^3)_4(\text{C}^6\text{H}^5)_2$. Ce carbure est un liquide épais, à odeur de citron; Eb. 249° sous 730 mm.; $d_0^{20} = 0,9556$; $d_0^{30} = 0,9412$; $[\alpha]_D = -1^{\circ},06$; $n_D^{18} = 1,524$, d'où $\text{MR} = 56,58$ (théor. 56,55). Il se solidifie en une masse vitreuse dans le mél. de CO^2 sol. et d'éther et possède des propriétés analogues à celles des carbures précédents. A. CORVIST.

Relations entre l'inosite, corps cyclique, et les sucres acycliques; C. NEUBERG (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 551-556: 28.4.1908). — Distillée avec de l'anhydride phosphorique, la méso-inosite fournit du furfurool qui a été caractérisé par sa thio-semicarbazone d'après Neuberg et Neimann (*Bull. Soc.* (3), t. 30, p. 23). Cette réaction établit donc une relation entre l'inosite et les sucres de la série grasse. E. LAMBLING.

Sur les aldéhydes cycliques de formule générale $\text{C}^n\text{H}^{2n-4}\text{COH}$ et leurs dérivés; N. D. ZÉLINSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.* t. 38, p. 929-931; Proc.-verb.; 1906). — L'auteur a obtenu une série de ces composés par divers procédés: oxydation des alcools correspondants, action des comp. organo-Mg sur l'éther orthoformique ou l'ac. formique. — L'ald. *hexahydrobenzoïque* se polymérise facilement en une *métaldéhyde* $(\text{C}^6\text{H}^{11}\text{COH})^3$, fines aiguilles, F. 202° . Son oxime crist. dans le pétrole léger en aig. brillantes, F. 90 - 91° . — L'aldéhyde *méthylcyclopentane-carbonique* $\text{CH}^3.\text{C}^5\text{H}^8.\text{COH}$ a été préparée en partant du chlorure (éb. 131 - 133°) obtenu par la chloruration du méthylpentaméthylène du naphte; elle bout à 151 - 153° sous 754 mm.; $d_4^{20} = 0,8866$; son oxime distille à 115 - 116° sous 13 mm.; sa *semicarbazone* est une masse crist. fusible à la tempér. ord. La position des groupes CH^3 et COH n'est pas encore établie; peut-être a-t-on un mélange de deux isomères. — L'ald. *hexahydrophénylacétique* $\text{C}^6\text{H}^{11}.\text{CH}^2.\text{COH}$ a été obtenue au moyen du chlorure $\text{C}^6\text{H}^{11}.\text{CH}^2\text{Cl}$ (éb. 96 - 98° sous 100 mm.); éb. $184^{\circ}5$ - 186° ; $d_4^{20} = 0,9087$; odeur d'essence

de rose ; sa *semicarbazone* fond à 162-163° ; son *oxime* se solidifie diffc. — L'*ald. subérane-carbonique* a été obtenue en partant du chlorocycloheptane (éb. 65-66° sous 21 mm.) ; éb. 190°-190°5 sous 748 mm. ; $d_4^{20} = 0.9411$. Sa *semicarbazone* crist. dans l'alcool méthylique, fond à 157°-157°5. L'*oxime* distille à 125-127° sous 14 mm.

A. CORVISY.

Action du trisulfure de phosphore sur la menthone ; N. A. SPÉRANSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1346-1351 ; 1906). — Lorsqu'on chauffe à 140° un mél. de menthone (3 mol.) et de P_2S_3 bien pulvérisé (1 mol.), il se dégage H_2S et l'on obtient divers produits qu'on sépare après extraction à l'éther par dist. fractionnée dans le vide. La première fraction (Eb. < 100° sous 25 mm.), est surtout formée de menthénone, Eb. 168-170° sous la pression ord. ; $d_{15}^{15} = 0,826$. — La seconde fraction, de 115 à 120° sous 20 mm., est un liquide rose, d'odeur forte, Eb. 217-220° sous la pression ord. ; $d_{15}^{15} = 0,9398$. L'analyse et la cryoscopie indiquent que ce corps est la *thiomenthone* $C^{10}H^{18}S$; insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool, l'éther, etc., elle se décomp. peu à peu et spontanément avec formation de H_2S . La thiomenthone donne avec une sol. alcool. de $HgCl_2$, un ppté blanc très fin, se transformant en cristaux minces et brillants. La troisième fraction, (Eb. > 120° sous 25 mm.), abandonnée au froid, dépose au bout de qq. jours des crist. incolores, F. 50°5 ; Eb. 217° sous 33 mm. et 213° sous 28 mm. (avec légère décomp.) ; sol. dans l'éther, $CHCl_3$, l'alc. bouillant ; d'après l'analyse et la cryoscopie, ce corps serait un menthène sulfuré $C^{20}H^{34}S$; il n'est pas saturé et d'après la quant. de Br qu'il fixe, il posséderait deux liaisons éthyléniques.

A. CORVISY.

Recherches dans le groupe de la chlorophylle ; L. MARCH-LEWSKI, L. HILDT et J. ROBEL (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 131-166 ; 5.5.1908). Mémoire ne se prêtant pas à un extrait.

E. LAMBLING.

Sur la nature du produit dénommé « chlorophylle cristallisable » (métachlorophylline) ; M. TSWETT (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 414-425 ; 23.6.1908). — La substance dite « chlorophylle cristallisable » (Cf. Borodin, *Botan. Zeitschr.*, p. 608 ; 1882. — Monteverde, *Script. botan. Univ. Petrop.*, t. 3, 2° part., p. 107 et *Acta Horti Petrop.*, t. 13, p. 123), n'est pas un constituant naturel

de la chlorophylle, mais un produit artificiel qui prend naissance pendant l'extraction lente des feuilles de beaucoup de plantes sous l'action d'agents encore inconnus et à partir des chlorophyllines primitives. Des extraits faits rapidement sont toujours exempts de ce dérivé. Ce dernier, que l'auteur appelle *métachlorophylline*, réunit dans son spectre les bandes d'absorption des chlorophyllines α et β , c'est-à-dire des constituants fluorescents primitifs de la chlorophylline (Tswett, *Ber. d. d. botan. Ges.*, t. 24, p. 316).

E. LAMBLING.

Le nouveau système des dérivés chlorophylliens ; M. TSWETT (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 426-429; 23.6.1908). — L'auteur ayant démontré que la substance verte de la feuille ne renferme pas une chlorophylle unique, mais deux *chlorophyllines* fluorescentes (dans la proportion d'au moins 1:5), la manière de comprendre la genèse et les relations des divers pigments chlorophylliens se trouve complètement transformée, et l'auteur résume dans un grand tableau schématique l'état actuel de la question.

E. LAMBLING.

Recherches dans le groupe de la chlorophylle ; L. MARCH-LEWSKI et T. KOZNIEWSKI (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 472-485; 23.6.1908). — Recherches sur la transformation de la phyllostachnine en phytorhodine et qui ne se prêtent pas à un extrait. Le mémoire est accompagné de six photographies de spectres d'absorption.

E. LAMBLING.

Sur la question de la constitution de la phytine ; C. NEUBERG (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 557-560; 28.4.1908). — La phytine, distillée avec de l'acide phosphorique, donne du furfural, comme l'inosite, et cette réaction peut être invoquée en faveur de la préexistence de l'inosite dans la molécule de la phytine et contre l'interprétation de Posternak, qui admet que l'inosite produite par l'hydrolyse de la phytine résulte secondairement de la polymérisation de l'aldéhyde formique mise en liberté par cette hydrolyse.

E. LAMBLING.

Sur la phéophytine et les chlorophyllanes, avec des conclusions relatives à la phylloxanthine ; M. TSWETT (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 404-413; 23.6.1908). — Le ppté de couleur foncée que l'on produit par addition d'ac. organiques ou de traces

de HCl à la sol. alcool. de chlorophylle (ppté de Filhol, chlorophyllane de Tschirch, sédiment de Schunck, phéophytine de Willstätter), est un mélange des deux premiers produits de l'action des acides sur les deux chlorophyllines α et β (Cf. Tswett, *D. botan. Ges.*, t. 24, p. 316 et 384), produits que l'auteur appelle les *chlorophyllanes* α et β (Cf. Tswett, *Biochem. Zeitschr.*, t. 5, p. 6). Du moins, peut-on décomposer ce mélange (en l'analysant par adsorption) en deux pigments ayant les propriétés chimiques et spectroscopiques de ces deux chlorophyllanes. La phylloxanthine est de la chlorophyllane β et la phyllocyanine est un mélange de dérivés de la chlorophyllane α .

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de l'hémopyrrol; L. MARCHLEWSKI et J. RETINGER (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 437-453; 23.6.1908). — Après avoir résumé les vues actuelles sur la constitution de l'hémopyrrol de Nencki et Zaleski (*Bull. Soc.* (3), t. 28, p. 178), les auteurs rappellent qu'en faisant agir sur ce corps un sel de diazonium ils ont obtenu, comme avec le pyrrol ordinaire, un colorant diazoïque de formule $C^{20}H^{22}N^3Cl$ (*Bull. de l'Acad. des Sciences* de Cracovie, 1905, p. 279) et qui est un chlorhydrate d'hémopyrrol-dis-azobenzène. Ce corps est en très beaux cristaux rubis dont les auteurs décrivent les formes et les bandes d'absorption (en solution étherée). Il donne avec l'acétate de cuivre et l'acétate d'urane des sels doubles. Dans les eaux-mères étherées de ce premier dérivé disazoïque, on en trouve deux autres, également très bien cristallisés l'un en cristaux rouges rubis, de formule $C^{27}H^{31}N^6Cl$, l'autre en aiguilles vertes, très brillantes. Enfin le premier de ces trois corps est accompagné d'aiguilles d'un rouge brun foncé et d'un autre, d'aspect cristallin, renfermant beaucoup moins d'azote, et dont l'étude complète n'a pas encore été faite. De la composition du premier de ces quatre dérivés, il ressort que l'hémopyrrol est plus vraisemblablement un méthylpropylpyrrol qu'un méthyléthylpyrrol. Enfin, il n'est pas probable que ces quatre produits sortent d'un même hémopyrrol, et cette constatation vient à l'appui de cette opinion, déjà soutenue ailleurs (Cf. Marchlewski et Mostowski; *Bull. Soc. chim.* (4), t. 4, p. 354), que l'hémopyrrol est un mélange de plusieurs pyrrols. E. LAMBLING.

Sur les propriétés pigmentaires des composés méthine-ammoniques; A. E. PORAI-KOCHITZ (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1281-1282; Proc.-verb; 1906). — La p.-aminobenzylidène-

quinaldine décrite par Nœlting et Witte (*Bull.* [4], t. 2, p. 755) fond, d'après Solodovnikof, à 171° au lieu de 154° ; elle forme deux chlorhydrates, ainsi que son dér. *n*-diméthylé ; les sels de ce dernier colorent la soie en rose. La méthyl-6-quinaldine, chauffée au B.-M. avec la *p*-nitrobenzaldéhyde en présence de ZnCl_2 , a fourni la *p*-nitrobenzylidène-méthyl-6-quinaldine ; poudre jaune, insol. dans l'eau, peu sol. dans les solvants organiques ; F. 177°. La réduction par SnCl_2 et HCl fournit la *p*-aminobenzylidène-méthyl-6-quinaldine, qui fond à 173° ; insol. dans l'eau, peu sol. dans l'alcool et C_6H_6 . En faisant passer un courant de HCl dans la sol. benzénique, on obtient deux sels, l'un orangé, l'autre jaune, qui teignent la laine en bain faiblement acide, en orangé. — Par condensation de la méthyl-6-quinaldine avec la diméthyl-*p*-aminobenzaldéhyde, on a préparé la diméthyl-*p*-aminobenzylidène-méthyl-6-quinaldine, F. 198°, fournissant 2 chlorhydrates qui colorent la laine en rose foncé ; la couleur est détruite par les alcalis ou les acides et disparaît par lavage à l'eau.

(En collab. avec Troïtsky). La condensation de la mésométhyl-acridine avec la *p*-nitrobenzaldéhyde à 130° en présence de ZnCl_2 fournit la *p*-nitrobenzylidène-mésométhylacridine, poudre jaune, douée de propriétés tinctoriales faibles ; F. 212°. Réduite par SnCl_2 et HCl , elle fournit la *p*-aminobenzylidène-mésométhylacridine, crist. jaunes, à éclat métallique, sol. dans les solvants organiques ; F. 209°. Les chlorures et sulfates de cette base teignent la laine en violet, la couleur virant au jaune par les bases et les acides forts. — Par condensation avec la diméthyl-*p*-aminobenzaldéhyde on a obtenu la diméthyl-*p*-aminobenzylidène-mésométhylacridine ; poudre crist. jaune, F. 238-239°,5. Cette base forme deux sels avec HCl : l'un bleu, l'autre jaune, teignant la laine en bleu, virant à l'orangé par traitement aux alcalis ou aux acides forts.

A. CORVSY.

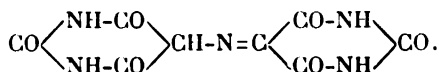
Note sur l'acide α -chloro- β -imidazolylpropionique ; A. WINDAUS et W. VOGT (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 406-408 ; 6.1908). — Lorsque d'après les indications de S. Fränkel (*Bull.* (4), t. 4, p. 1407), on essaye de préparer l'ac. chlorohistidine-carbonique ou α -chloro- β -imidazolylpropionique, on n'obtient jamais qu'un acide non chloré, qui est l'ac. imidazolylpropionique. L'ac. cherché a pu être obtenu en traitant l'histidine par HCl concentré et NO^2Na . Le résidu de l'évaporation de la masse obtenue contient le chlorhydrate de l'ac. chloro-histidine-carbonique, que l'on éthérifie par ébullition avec l'alcool chlorhy-

trique. L'éther mis en liberté par CO_3K^2 est ppté à l'état d'oxalate. De ce composé, l'ac. libre a été extrait à l'état de prismes lurs, anhydres, fus. à 191° , assez sol. dans l'eau. Revenant ensuite à l'ac. de S. Fränkel, les auteurs montrent que ce corps devait être le chlorhydrate de l'ac. imidazolypropionique.

E. LAMBLING.

Murexide, une couleur qui a été employée dans l'impression du calicot; Watson SMITH (*Chem. Ind. Journ.*, t. 27, p. 368; 30.4.1908). — La murexide a été mise dans le commerce vers 1863 et l'acide urique nécessaire provenait du guano du Pérou. La maison Rumney de Manchester en préparait de grandes quantités et vendait la mat. col. au prix de 30 shill. la livre (soit 80 fr. le kilog.). La découverte de la fuchsine ruina cette fabrication.

L'acide purpurique qui est la substance mère de ce produit possède, d'après les récentes recherches de Slimmer et Stieglitz et de Möhlau, la constitution



La murexide est le sel ammoniacal de cet acide. A. WAHL.

Les composés de gélatine et de tannin; J. T. WOOD (*Chem. Ind. Journ.*, t. 27, p. 384-387; 30.4.1908). — Le premier travail mentionnant la combin. du tannin avec la gélatine est dû à Davy (1803). Celui-ci avait déjà remarqué que le poids du ppté obtenu en mélangeant une solution de colle de poisson à une sol. d'extrait de noix de galle, diffère suivant les conditions de dilution. En sol. étendue, le poids de ppté est toujours plus faible. En opérant avec des sol. saturées, il indique que 85 p. de tannin sont pptées par 100 p. de gélatine. Les nombres obtenus depuis par divers chimistes sont tout à fait discordants : Lipowitz trouve que 100 p. de colle de poisson sèche pptent 65 p. de tannin; dans la méthode de dosage de la gélatine de Bisler Beumat, on admet que 100 p. de gélatine pptent 134 p. de tannin, etc. L'auteur a soumis la question à une nouvelle étude. Il prend une sol. de gélatine à 2 gr. par litre et la méthode consiste à ajouter 50 cc. de ce liquide à la sol. de tannin; après avoir laissé reposer, on filtre et en évaporant le liq. filtré et pesant le résidu, on en déduit le poids de tannin qui a été ppté. Les chiffres trouvés sont différents de ceux de Davy; le maximum de tannin qui peut être ppté par 1 gr. de gélatine a été

trouvé égal à 2^{sr},4 dans une sol. contenant 6 gr. de tannin ; pour obtenir la pptn max., il faut donc un grand excès de tannin. Le ppté formé dans ces conditions perd de son tannin quand on le lave. L'auteur étudie encore l'influence du temps et de la température sur la pptn, puis l'action du tannin sur la gélatine chromatée. Lumière et Seyewetz (*Bull.* (3), t. 29, p. 1077 ; 1903), indiquent que la gélatine absorbe une quantité constante de sesquioxyde de chrome comprise entre 3^{sr},2 et 3^{sr},5 0/0. L'auteur n'a pas pu confirmer cette règle, il trouve au contraire que la quantité de Cr²O³ absorbée dépend de la concentration et de la basicité du sel. La gélatine chromatée absorbe autant de tannin que la gélat. non traitée ; celui-ci se fixe donc dans la molécule de gélatine sur un groupement différent de celui de l'oxyde métallique ; il est probable que le tannin se combine aux groupements aminés libres qui existent dans la gélatine, tandis que les oxydes métall. se fixent aux carboxyles.

A. WAHL.

CHIMIE BIOLOGIQUE

Sur deux sortes de moisissures cultivées au Japon et en Chine ; A. M. OSSENDOVSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1070-1071 ; Proc. verb. ; 1906). — 1° L'*Aspergillus oryzae*, est cultivé depuis longtemps au Japon pour la fermentation alcoolique ; il sécrète une enzyme semblable à la diastase et remplace le malt dans la saccharification du riz pour obtenir l'eau-de-vie parfumée, le *saké*. L'auteur en a extrait un ferment sol. dans l'eau, ppté par (NH⁴)²SO⁴ et par l'alc. absolu. L'enzyme est sol. dans la glycérine, mais elle perd au bout de qq. heures son pouvoir hydrolysant ; à l'état sec, c'est une poudre jaune, amorphe. Elle est détruite par chauffage à 70°, ou par addition au milieu nutritif de sels de métaux lourds, d'arsénites et d'arséniates, surtout alcalins, même en quant. infinitésimale (0,08 0/0) ; elle résiste mieux aux antiseptiques organiques (phénol, résorcine, ac. salicylique). Les essais de l'auteur ont montré que l'*aspergillus oryzae* saccharifie très bien la fécule de pomme de terre, les amidons de froment, de maïs et surtout de riz.

2° Le *Mucor Rouxii* est cultivé par les Chinois pour la saccharification de l'amidon de riz, en vue de la préparation des meilleures

sortes d'eau-de-vie appelées *arak*. Les propriétés sont semblables à celles du précédent, mais son action est plus lente; à l'état sec son enzyme est blanche.

A. CORVISY,

La présence de glucosides cyanogénétiques dans les matières alimentaires; T. A. HENRY et S. J. M. AULD (*Chem. Ind. Journ.*, t. 27, p. 428-432; 15.5.1908). — Depuis quelques années, on a trouvé un nombre considérable de plantes renfermant des glucosides capables de fournir CNH par hydrolyse. Dunstan a publié sur ce sujet à la *Royal Soc.* une série de mémoires très complets. Dans toutes ces plantes, on a rencontré, en même temps que ces glucosides cyanogénétiques, des enzymes qui en provoquent le dédoublement au contact de l'eau.

Si, pour doser CNH mis en liberté, on se contentait de laisser séjourner en vase clos la plante pulvérisée avec de l'eau puis de distiller pour chasser l'acide formé, on commettrait de graves erreurs. En effet, le glucose qui est mis en liberté exerce une influence retardatrice et même arrête complètement le dédoublement. Comme, de plus, les plantes renferment du glucose libre en quantités variables, la méthode n'est pas applicable. Les auteurs ont vérifié ce fait en partant du glucoside isolé du *phaseolus lunatus*, qui est une comb. de glucose et de la cyanhydrine de l'acétone; ce produit est hydrolysé par une enzyme en présence de quantités croissantes de glucose et on dose HCN produit. Tandis qu'en l'absence de glucose on obtient 49.3 0/0 de HCN, déjà par l'addition de 0^{re},5 de glucose on n'en obtient plus que 44.2 0/0 et en ajoutant 50 gr. de glucose on ne trouve plus que 14.3 0/0. Donc, si l'on veut se rendre compte de la toxicité de ces plantes, il faut doser l'acide autrement. Voici comment il convient d'opérer: le produit pulvérisé est placé dans un app. de Soxhlet et épuisé à l'alcool; l'alcool est évaporé au B.-M. et le résidu mélangé avec 50 cc. d'eau et 10 cc. de HCl à 10 0/0. On soumet le mélange à la distillation en remplaçant l'eau jusqu'à ce qu'il ne passe plus de HCN. Celui-ci est alors dosé volumétriquement par la méth. de Fordos et Gélis au moyen de I. Il est également très important de savoir si le produit à examiner contient à la fois le glucoside cyanogénétique et l'enzyme; pour cela, on le broie avec un peu d'eau et on recherche s'il s'est formé CNH.

Parmi les plantes étudiées, il y en a deux qui sont plus importantes que les autres car elles servent à l'alimentation du bétail; ce sont la graine de lin (*Linum usitatissimum*) et un haricot (*Phaseolus lunatus*). Les tourteaux de lin examinés ont donné

0.032 à 0.045 0/0 de CNH. Malgré cette quantité d'acide, on n'a pas d'exemple d'empoisonnement du bétail; les auteurs pensent que cela tient à ce que les tourteaux ont été exprimés à chaud et que dans ces conditions les enzymes sont détruites. Quant au *phaseolus lunatus*, il a été examiné déjà par un grand nombre de chimistes (Guignard, Kohn-Abrest, Robertson et Wynne, Tatlock et Thomson) qui, tous, y ont trouvé CNH. Le glucoside, la phaséolunatine, isolé par Dunstan est le même que celui qui existe dans la graine de lin. Les auteurs ont examiné d'autres plantes, la cassave, la graine de caoutchouc para. Ils pensent que les cas d'empoisonnements d'animaux pourraient être évités si les enzymes contenues dans les plantes étaient détruites préalablement par la chaleur, de façon à éviter l'hydrolyse dans l'estomac.

A. WAHL.

De l'action des diastases de la muqueuse stomacale et du suc pancréatique sur les protéiques végétaux (II); A. STUTZER et E. MERRES (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 244-254; 7.4.1908). — On a déterminé chez le mouton la digestibilité du foin et de l'avoine et on a comparé ce résultat avec celui que l'on obtient en traitant ces aliments *in vitro* par le suc gastrique seul, ou par ce suc, puis par le suc pancréatique (*Bull.* (4), t. 4, p. 1451). La meilleure concordance a été obtenue, quand on a comparé N dissous par le suc gastrique *in vitro* et N absorbé par le tube digestif (augmenté de la portion de N des fèces, soluble dans le suc gastrique). La digestibilité des protéiques d'un fourrage se mesure donc le plus exactement par la détermination de N solubilisé par le suc gastrique *in vitro*.

E. LAMBLING.

Action du courant électrique sur le suc d'expression de la levure; F. RESENSCHEK (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 255-263; 7.4.1908). — Partant du fait du transport électrique des colloïdes, l'auteur a recherché ce que devient le pouvoir diastasique d'un suc d'expression de levure autour des deux pôles d'un courant traversant ce suc. Jusqu'à la 4^e heure, il y a légère augmentation autour du pôle négatif et diminution de ce pouvoir près du pôle positif. Plus tard le courant détruit partiellement les diastases.

E. LAMBLING.

L'existence d'une anticalalase peut-elle être démontrée; H. DE WAELE et A. J. J. VANDEVELDE (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 264-274; 7.4.1908). — Il n'a pas été possible de démontrer la présence d'une anticalalase, ni dans le sérum normal (oie,

chèvre, lapin), ni dans le sérum d'animaux chez lesquels on avait essayé de provoquer, par injection d'une catalase, l'apparition d'une anticatalase.

E. LAMBLING.

Etudes quantitatives sur la phagocytose (III); H. J. HAMBURGER et E. HEKMA (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 275-306; 7.4.1908). — La phagocytose s'effectue aussi bien dans NaCl à 0.9 p. 100 que dans le sérum. La diminution de la teneur du sérum en ions OH (par addition de SO_4H^2 étendu), abaisse le pouvoir phagocytaire. L'augmentation de cette teneur au delà d'une certaine limite, est également nuisible. L'ion F est un poison pour les phagocytes. Les acides citrique et sulfurique agissent de même. La phagocytose est moindre dans KCl à 1.15 0/0 que dans la solution de NaCl à 0.9 p. 100, isotonique avec la précédente. L'ion Ca agit d'une façon favorable. L'addition de 0,005 0/0 de Ca suffit déjà pour augmenter de 22 0/0 le pouvoir phagocytaire.

E. LAMBLING.

Sur le partage et sur la perte des diastases; E. FULD et L. PINCUSOHN (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 318-329; 7.4.1908). — Les auteurs reprennent après beaucoup d'autres, et notamment après Reichel et Spiro (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 34, p. 444 et t. 36, p. 978) la question de savoir si la chymosine se détruit en agissant, ou si elle se partage, comme l'ont admis R. et S., entre le petit lait et le fromage. Ils montrent que dans les conditions ordinaires de la coagulation du lait, il semble se produire une perte de diastase, mais que l'on cesse de constater cette perte si l'on opère à basse température et de telle façon que la séparation du fromage ne se produise pas. Une partie de la diastase se retrouve dans le petit lait, l'autre est fixée par le fromage, et on peut l'en extraire par traitement avec un petit lait pauvre en lab. Ce partage varie selon les conditions de l'opération; il présente des analogies avec un partage entre deux dissolvants.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de la composition chimique du suc gastrique de l'enfant; P. SOMMERFELD (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 352-356; 7.4.1908). — Etude du suc gastrique recueilli chez une fillette dont l'œsophage était en partie remplacé par un tuyau allant d'une fistule œsophagienne à une fistule gastrique, ce qui permettait, en supprimant momentanément l'abouchement du tuyau dans la fistule gastrique, de reproduire les classiques

expériences de Pawlow sur l'alimentation fictive. La teneur moyenne en HCl a été, dans 84 expériences, de 4.026 0/100, et l'abaissement du point de congélation de $\Delta = -0^{\circ},488$.

E. LANBLING.

Sur les toxolécithides; A. MINZ (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 357-381; 7.4.1908). — On sait que le venin de cobra n'est pas par lui-même hémolytique, mais qu'il contient, à côté de poisons d'une autre nature, le précurseur d'une hémolysine (*prolécithide* de Morgenroth et Capri), qui n'est pas hémolytique par lui-même, mais qui le devient après qu'il a formé avec la lécithine une combinaison (*toxolécithide*), décrite d'abord par Kyes. On sait, d'autre part, que si à une solution de venin de cobra on ajoute une émulsion de cholestérine, puis de la lécithine et des globules rouges, l'hémolyse de ces globules n'a pas lieu (Kyes; Sachs). L'auteur démontre que cet arrêt de l'hémolyse n'est pas dû, comme le croyait Noguchi, à une fixation de la lécithine par la cholestérine, mais bien à une combinaison de la cholestérine non seulement avec le prolécithide, mais encore avec le toxolécithide. La neurotoxine, que le venin contient à côté de l'hémolysine, n'est pas touchée par la cholestérine, laquelle enlève au contraire, aux solutions de venin l'hémolysine, ce qui permet donc une séparation des deux toxines. La cholestérine fixe de même le prolécithide hémolytique du venin des vipéridées et celui du venin de Bothrops et laisse intactes, dans le premier cas l'hémorrhagine et dans le second l'agglutinine de ces venins.

E. LANBLING.

Contribution à l'étude de la papaine; R. von STEINITZER (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 382-391; 7.4.1908). — La papaine est très toxique : 0^{sr},05 suffisent pour tuer une souris de grosseur moyenne (par injection dans le péritoine). Cette toxicité gêne beaucoup dans l'obtention de sérums à action anti-papainique. L'auteur a obtenu cependant chez la chèvre un tel sérum, qui avait vis-à-vis de la papaine une action antiprotéolytique dix fois plus forte que celle que possède naturellement le sérum de cette espèce. Ce sérum contenait aussi, chez les animaux traités à la papaine, un anticorps précipitant la mat. protéique que renfermait la papaine employée, mais injecté à des souris il ne conférait à ces animaux aucune résistance spéciale vis-à-vis des injections de papaines. Celles-ci conservaient toute leur puissance toxique (névroses étendues, marasme). Pareillement on n'obtient chez l'animal, par injections répétées de papaine, aucune accoutumance

à l'action toxique. L'auteur estime possible une séparation de l'agent toxique d'avec l'agent protéolytique. E. LAMBLING.

De l'action des courants alternatifs sur le pouvoir hydrolytique de l'amylase et des acides minéraux; A. LEBEDEW (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 392-402; 7.4.1908). — Des courants alternatifs faibles (0,013 à 0,015 ampères) favorisent l'action de l'amylase de l'orge et celles des acides étendus (SO^4H^2 , HCl , NO^3H). Pour d'autres expériences, d'un caractère préliminaire, voir le mém. original. E. LAMBLING.

Sur les propriétés du suc d'expression de levure et sur la production de zymase dans la levure; E. BUCHNER et F. KLATTE (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 415-435; 28.4.1908). — I. Le suc d'expression de levure n'a en général qu'un faible pouvoir rotatoire (de $-0^{\circ},28$ à $+0^{\circ},12$), sans doute parce que les divers corps actifs compensent réciproquement leurs actions. Cependant du suc de levure tout à fait fraîche donne en général une déviation nette à droite (de $+1^{\circ},68$ à $+2^{\circ},48$). Celle-ci est due au glyco-gène et s'atténue à mesure que l'autolyse consomme ce corps. Dans le suc bouilli le pouvoir rotatoire est augmenté (de $0^{\circ},70$ à $1^{\circ},28$), ce qui prouve que l'ébullition a éliminé des protéiques lévogyres. Quand on fait agir le suc sur du glucose, la diminution du pouvoir rotatoire ne correspond jamais à la quantité de sucre disparue réellement, peut-être parce qu'il se produit des substances fortement dextrogyres (isomaltose?) Mais si cette expérience est faite en présence de phosphate bisodique, la diminution du pouvoir rotatoire correspond à peu près à la quantité de sucre détruite. Cette action du phosphate de sodium n'a pas pu être expliquée. — II. Dans le suc de levure évaporé à sirop dans le vide, la diastase alcoolique disparaît rapidement, mais l'endotryptase a conservé encore après 6 mois toute son activité. C'est elle sans doute qui détruit la zymase. — III. Le procédé de Lange (maintien de la levure pendant deux heures en contact avec une solution contenant 0,1 0/0 d'asparagine et 4 0/0 de phosphate de potassium, avec ou sans 10 0/0 de sucre de canne) permet de revivifier une levure, c'est-à-dire d'augmenter la teneur de son suc en zymase, mais on n'arrive ainsi qu'à restituer à la levure sa teneur habituelle en zymase, c'est-à-dire qu'on ne lui rend que ce qu'elle a perdu, et non davantage. Une levure très affaiblie gagne donc beaucoup plus à ce traitement qu'une autre dont le pouvoir n'avait que peu diminué. L'agent principal de cette régénération

est le phosphate, et le sel monopotassique est ici beaucoup plus actif que le dipotassique.

E. LAMBLING.

Absorption de tryptase par des corps solides; E. BUCHNER et F. KLATTE (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 436-438; 28.4.1908).

— Les corps les plus divers, fibrine, soie, laine, coton, bandes de toile ou de papier, lambeaux d'agar-agar, amiante et laine de verre, retiennent une certaine quantité de la diastase, quand on les maintient pendant quelque temps dans une solution de tryptase et qu'on les lave ensuite avec de l'eau.

E. LAMBLING.

Sur une conjugaison asymétrique de l'acide glycuronique: P. MAYER (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 439-441; 28.4.1908). — On sait depuis la découverte de Schmiedeberg que le *d*-camphre se conjugue dans l'organisme avec l'acide glycuronique, et la même démonstration a été faite pour le *l*-camphre par Magnus-Lévy (*ibid.*, t. 2, p. 330). L'auteur montre que le chien après ingestion de camphre inactif élimine par l'urine la combinaison glycuronique du *l*-camphérol.

E. LAMBLING.

Sur la respiration cutanée; G. FRANCHINI et L. PRETI (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 442-452; 28.4.1908). — D'après les échanges gazeux observés pour la peau de la main, de l'avant-bras et d'une partie du bras, on peut calculer pour la surface entière du corps, à 36°, une absorption de 5^{lit},5 de O et un départ de 4^{lit},8 de CO². A 40°, il y a absorption de 6^{lit},8 de O.

E. LAMBLING.

De l'influence de quelques consommations d'agrément sur l'action des diastases digestives; K. TOGAMI (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 453-462; 28.4.1908). — Aux degrés de concentration où ces boissons d'agrément sont généralement employées, les infusions de café, de thé et de chicorée sont sans action sensible sur le travail *in vitro* des diastases digestives (pepsine, pancréatine, ptyaline). Cependant, à des concentrations plus élevées, le thé exerce sur la pepsine une action d'arrêt, qui fait défaut avec le café (riche ou pauvre en caféine). La chicorée arrête un peu la pepsine.

E. LAMBLING.

Sur la biologie des phagocytes; H. J. HAMBURGER et E. HEKMA (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 512-521; 28.4.1908). — Etude de l'influence favorable ou nuisible exercée sur la phagocytose par l'hémoglobine, le collargol, la quinine, un sérum hétérogène et l'urée. A noter pour la quinine que déjà à raison de

0,001 0/0, concentration qui doit être largement dépassée dans le sang après ingestion de 1 gr. de chlorhydrate de quinine, la phagocytose est nettement gênée.

E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comporte dans le sérum sanguin l'acide salicylique résorbé; M. JACOBY (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 522-526; 28.4.1908). — Après ingestion d'ac. salicylique le sérum sanguin du lapin, traité par un égal vol. d'une sol. sat. de sulfate d'ammonium, donne un précipité qui ne contient que des traces de cet acide, mais le filtrat saturé par ce même sel, fournit un ppté qui renferme presque tout l'ac. salicylique du sang. Au contraire quand cet acide est ajouté directement au sérum, on n'en peut précipiter par le sulfate d'ammonium qu'une très faible partie. Ces faits sont intéressants quant au rôle d'agents de transport des substances résorbées que l'on a attribué souvent aux protéiques du sérum.

E. LAMBLING.

Sur l'action physiologique de l'inosite; P. MAYER (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 533-536; 28.4.1908). — Trois lapins, qui avaient reçu sous la peau, en trois jours, 90 gr. d'inosite ont fourni 2500^{cc} d'urine contenant 1^{sr},733 d'acide lactique droit, pesé à l'état de sel de zinc. Cette constatation établit, d'après l'auteur, des relations biologiques intéressantes entre l'inosite et des corps de la série grasse.

E. LAMBLING.

Sur la technique de la distillation des éthers d'acides aminés au moyen de la pompe Geryk; P. A. LEVENNE et D. D. van SLYKE (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 214; 26.5.1908). — Dans l'appareil à distillation décrit par E. Fischer et Harries (*Bull. Soc.* (3), t. 30, p. 95), le maintien d'un vide très avancé est obtenu en condensant les vapeurs avec de l'air liquide. Les auteurs ont remplacé ce mode de réfrigération très coûteux en absorbant ces vapeurs dans SO_4H^2 (imbibant de la laine de verre). On distille d'abord jusqu'à 70-80° sous 10-12 mm., à l'aide de la pompe à eau, puis on continue avec la pompe Geryk, et en mettant le vase à acide sulfurique dans un mélange réfrigérant. On atteint ainsi des pressions de 0^{mm},40 et même 0^{mm},25.

E. LAMBLING.

Sur la sensibilité des oxydases animales à l'action de la lumière et sur les relations qui existent entre cette propriété et les phénomènes du phototropisme animal; W. OSTWALD (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 1-130; 5.5.1908). — Le but de ce travail a été de rechercher s'il existe des relations entre le

phototropisme animal, c'est-à-dire le fait que les animaux recherchent ou fuient la lumière, et les procès chimiques qui se passent dans les tissus. Dans cet ordre d'idées l'auteur a étudié notamment l'action de la lumière sur deux oxydases contenues dans les extraits de divers animaux (*Dytiscus*, *Hydrophilus*, chenilles de *Porthesia*), à savoir une catalase et une peroxydase bleuissant le gaïac avec ou sans addition de H^2O^2 , puis l'action de la lumière sur la teneur en catalase et en peroxydase des chenilles vivantes et sur la durée de vie de ces animaux. Ces expériences dont le détail doit être lu dans le mém. orig. conduisent l'auteur à cette conclusion que la relation la plus étroite existe entre les réactions phototropiques des animaux et les procès de la respiration des tissus. Les animaux à phototropisme positif sont riches en catalase et pauvres en peroxydase, ceux à phototropisme négatif sont très riches en peroxydase et relativement pauvres en catalase. Ces recherches sont continuées.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de la moelle des os; J. NERKING (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 167-191; 5.5.1908). — La moelle rouge et la moelle jaune du bœuf contiennent respectivement 0 0 : Eau 5.17 et 3.63; cendres 0.128; subst. sol. dans l'eau 1.213 et 0.838; graisses 92.11 et 98.10; cholestérine 0.2853 et 0.2968; lécithine 0.2017 et 0.1841; glycogène 0.04 (moelle rouge); fer 0.0143 et 0.0085. Les caractéristiques de ces graisses sont pour la moelle rouge et la moelle jaune respectivement : indice réfractométrique à l'appareil Abbé-Zeiss (à 40°) 48.25 et 51.1; densité à 15° (d'après Hager) 0.920 et 0.915; point de fusion 39-43° et 22-25°; point de solidification 29-30° et 19°; indice acide 0.74 (moelle rouge); indice de saponification 197.4 et 190.4; indice de Hehner 96.1 (moelle rouge); indice de Reichert-Meissl 0.55 et 0.55; indice d'iode 39.98 et 66.86; indice d'acétylation (Lewkowitsch) 34.12 (moelle rouge). Les acides gras de ces deux graisses sont composés d'ac. oléique 47.38, d'ac. stéarique 36.25 et d'ac. palmitique 16.36 0/0 pour la moelle rouge, et d'ac. oléique 77.95, d'ac. stéarique 14.22 et d'ac. palmitique 7.83 0/0 pour la moelle jaune. Ces acides gras ont présenté respectivement pour la moelle rouge et la moelle jaune les caractéristiques suivantes : réfractomètre 47.7 et 39.3; densité à 15° de 0.9090 à 0.910 et 0.905; point de fusion 45-47° et 33-35°; point de solidification 39-40° et 29-30°; indice de saponification 202.15 et 189.26; indice de Reichert-Meissl 0.247 et 0.357; indice d'iode 47.7 et 70.2.

E. LAMBLING.

La distribution de la lécithine dans l'organisme animal; J. NERKING (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 193-203; 26.5.1908). — L'animal entier ou les divers organes ont été divisés à l'aide d'un hachoir mécanique, desséchés dans le vide ou à 60°, et épuisés par de l'alcool à 96 0/0, puis par du chloroforme ou de l'éther. Le résidu de la sol. alcool. a été épuisé aussi par l'éther ou le chloroforme, et dans le résidu de ces extraits étherés ou chloroformiques on a dosé P après fusion avec le mélange $\text{CO}_3\text{Na}^2 + \text{NO}^3\text{K}$. Les dosages ont porté sur le lapin, le chat et le hérisson. La quantité totale de lécithine est chez le lapin, de 0,328 à 0,448 et chez le hérisson, de 0,80 à 0,82 0/0 du poids vif. Pour le détail des autres résultats, voir les tableaux du mém. original. E. LAMBLING.

Etudes sur la diastase amylolytique de l'avoine; P. KLEMPIN (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 204-213; 26.5.1908). — L'optimum d'action de la diastase amylolytique de l'avoine, employée sous la forme d'un extrait glycéринé, est situé entre 40 et 70°; la destruction totale n'a lieu qu'à 90-95°. Cette diastase obéit dans son action à la loi de Schütz-Borissow. E. LAMBLING.

Sur la préparation et l'analyse de quelques acides nucléiques (XIII); P. A. LEVENNE et P. A. MANDEL (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 215-220; 26.5.1908). — L'hydrolyse de l'acide nucléique est opérée en chauffant pendant 4 h. à l'autoclave à 150°, 1 gr. d'acide avec 10 cc. d'acide acétique à 25 0/0 et 10 cc. d'acétate de Pb à 25 0/0. Pb est éliminé par SO_4H^2 , $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ par distillation, et les bases puriques sont pptées par le sulfate d'argent. Les deux bases puriques, guanine et adénine, sont toujours obtenues ainsi en quantités équimoléculaires, et comme les auteurs admettent, d'après un travail antérieur (*Bull. Soc. chim* (3), t. 36, p. 1398), que les bases pyrimidiques, cytosine et thymine, apparaissent dans le même rapport, il ne restait qu'à déterminer celui des bases puriques aux bases pyrimidiques. Les auteurs font valoir ici que l'acide nucléique pur contient, non pas 15 0/0 de N (Steudel), mais 17 0/0, ce qui cadre bien avec l'existence de 3 bases puriques pour 2 bases pyrimidiques dans la molécule de l'acide nucléique.

E. LAMBLING.

Sur la chimie des nucléoprotéides du foie (I); P. A. LEVENNE et J. A. MANDEL (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 221-228; 26.5.1908). — *Sur l'acide guanylique*. On admet en général que le pancréas fournit, à côté d'un acide nucléique analogue à l'acide thymonu-

cléique; un acide ne donnant que de la guanine comme base purique (acide guanylique de Bang). Mais on se demande encore si cet acide provient d'un nucléoprotéide spécial, où s'il sort de l'acide thymonucléique. Les auteurs montrent qu'en hydrolysant le nucléoprotéide du foie par la potasse à 20/0 et à 100°, on obtient un acide guanylique analogue mais non identique à l'acide β -guanylique de Bang, et qui, dissous dans SO^4H^2 à 30/0, est dextrogyre. Il n'est pas dédoublé à 150° par l'ac. acétique à 10/0, mais par HCl à 10/0, et le liquide ainsi obtenu est maintenant lévogyre; il ne contient, en fait de bases puriques, que de la guanine; l'adénine ainsi que les bases pyrimidiques font défaut. On y trouve une pentose (peut-être du xylose), dont l'osazone fond à 159-160° (chauffage rapide).

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude des diastases et des antidiastases (VII) : M. JACOBY (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 229-235; 26.5.1908). — *Sur la recherche de la trypsine.* Le procédé, déjà décrit par l'auteur pour l'étude de la pepsine (*ibid.*, t. 1, p. 71), consiste à faire une solution (suspension) de ricine (fournie par la firme *Vereinigete chemische Werke*, Charlottenburg), à 1 gr. dans 100 cc. de sel marin à 1.50/0, à introduire dans une série de petits tubes 2 cc. de ce liquide, puis des volumes croissants (de 0^{cc},1 à 1^{cc},0 de la solution trypsique. On complète à 3^{cc},0, on ajoute 0^{cc},5 de CO^3Na^2 à 10/0 et on met à l'étuve pendant un temps déterminé (6 h.). On constate, par ex., que le tube contenant 0^{cc},6 de liq. trypique est entièrement *limpide*. On peut aussi appliquer cette méthode par « clarification » en se servant de suspension d'œdésine ou de sérum bouilli (*ibid.*, t. 2, p. 14), mais le procédé à la ricine est le plus commode, surtout pour la recherche d'antidiastases.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude des diastases et des antidiastases (VIII) ; M. JACOBY (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 232-239; 26.5.1908). — Si à du sérum de bœuf « trouble » (sérum étendu au tiers avec de l'eau et bouilli), on ajoute, en divers essais, des quantités égales de HCl et d'eau, avec des quantités croissantes de pepsine, on constate que les liquides les plus riches en pepsine se clarifient d'abord, et que les autres suivent peu à peu. Cette clarification n'est pas définitive : les tubes devenus clairs les premiers, se troublent aussi en premier lieu, puis, peu à peu, les autres. Mais si ces essais sont bouillis, ceux qui ont subi l'ébullition, pendant qu'ils étaient au stade de la limpidité, restent limpides, tandis que

ceux qui ont été chauffés troubles, donnent un gros coagulum (*ibid.*, t. 2, p. 147). La trypsine présente le même phénomène, et l'auteur a étudié l'action de l'antitrypsine du sérum normal du cheval sur cette singulière réaction. Ajouté au début de l'action tryptique, ce sérum retarde ou empêche la clarification, ainsi que le trouble subséquent; quand on l'ajoute à une digestion déjà commencée, le phénomène est plus complexe. Ces expériences sont continuées.

E. LAMBLING.

Intoxication par l'atoxyle et par l'aniline; F. BLUMENTHAL et F. HERSCHMANN (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 240-244; 26.5.1908). — L'atoxyle étant le *p*-aminophénylarsinate de sodium $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}(\text{OH})(\text{ONa})$, on s'est demandé si les accidents observés parfois en clinique à la suite d'injections d'atoxyle, sont dus à une intoxication par l'aniline ou par l'arsenic. Les auteurs montrent que la première de ces deux hypothèses, souvent soutenue, doit être abandonnée, et qu'il ne se produit pas dans l'organisme, à la suite de l'introduction de l'atoxyle, des quantités sensibles d'aniline. L'intoxication par As n'est pas vraisemblable non plus, car l'urine contient une substance qui n'est plus de l'atoxyle, il est vrai, mais que l'on peut encore diazoter et copuler ensuite avec la β -naphtylamine, et la mat. color. rouge ainsi obtenue, est très riche en arsenic.

E. LAMBLING.

Sur les désaminoprotéines; Zd. H. SKRAUP (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 245-248; 26.5.1908). — L'auteur rappelle que quand on traite des protéiques (caséine, gélatine, ovalbumine, sérumglobuline) par NO_2H , la teneur en azote diminue, sans doute par désamination. L'auteur a hydrolysé des protéiques ainsi « désaminés », et il a constaté que la quantité d'arginine obtenue est souvent fortement diminuée, que la lysine a complètement disparu, enfin que la quantité d'histidine n'est diminuée que pour la caséine. Il en conclut que dans ces protéines, les restes de lysine et d'arginine sont ainsi disposés qu'un groupe NH_2 au moins est accessible aux réactifs.

E. LAMBLING.

Sur la manière dont se comporte la salicine dans l'organisme normal et en cas de diabète; K. OMI (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 258-263; 26.5.1900). — Après ingestion de salicine, l'urine contient de l'ac. salicylique, ce qui implique qu'il y a eu dédoublement de ce glucoside. Cette hydrolyse n'a pas lieu dans le tube digestif, qui ne produit aucune diastase dédoublant la salicine,

mais celle-ci est dédoublée par les purées d'organes divers (foie, rein) du lapin, du mouton, du porc et du bœuf. Chez l'homme, cette action est douteuse ou nulle, et chez les carnivores (chien), elle fait entièrement défaut. Mais chez le chien dépancréaté, le foie acquiert la propriété de dédoubler la salicine. E. LAMBLING.

L'excrétion de sulfo-éthers par l'urine après introduction de salicine dans l'organisme du chien normal ou dépancréaté ; Ch. KUSUMOTO (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 264-274 ; 26.5.1908). — La salicine introduite chez le chien ou le lapin sous la peau ou *per os*, est en partie éliminée en nature par l'urine, et en partie dédoublée par l'émulsine des tissus (voy. le précédent extrait) avec production de saligénine. Cette saligénine est éliminée en partie sous la forme d'un sulfoconjugué, en partie à l'état d'ac. salicylique. L'excrétion à l'état de sulfoconjugué est plus forte après ingestion qu'après injection sous cutanée, parce qu'à l'action diastasique des tissus, s'ajoute le travail hydrolytique des putréfactions post-digestives. Après extirpation du pancréas chez le chien, la production du sulfoconjugué de la saligénine reste à peu près au même niveau, mais, contrairement à ce que faisaient prévoir les résultats de K. Omi, le dédoublement de la salicine paraît diminuer d'activité. E. LAMBLING.

Sur la présence d'une anticatalase dans l'organisme animal ; F. BATELLI et Lina STERN (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 275-276 ; 26.5.1908). — Les auteurs précisent le sens qu'ils ont donné dans leurs travaux (*Cf. Journ. de physiol. et de pathol. gén.*, t. 7, p. 919 et 957) à l'expression d'anticatalase. E. LAMBLING.

Sur la question de la teneur en albumose du sang total, du plasma et du sérum ; E. ABDERHALDEN (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 277-282 ; 26.5.1908). — Suite de la polémique avec Freund (*ibid.*, t. 9, p. 463), et dont il ressort surtout que dans la comparaison des divers résultats qui ont été obtenus, il faut distinguer avec soin les expériences faites sur le sang total (qui ont quelquefois indiqué la présence dans le sang de corps biurétiques non coagulables) d'avec celles qui ont porté sur le plasma ou le sérum (et qui ont donné en général un résultat négatif). E. LAMBLING.

L'analyse des diastases par adsorption ; L. MICHAELIS et M. EHRENREICH (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 283-299 ; 26.5.1908). — D'après Freundlich (*Zeit. physik. Ch.*, t. 57, p. 385), il

y a adsorption par un corps, d'une substance dissoute, quand par cette adsorption la tension superficielle du liquide est diminuée par rapport à l'adsorbant. Les auteurs montrent, en étudiant l'adsorption des diastases en dissolution par certains colloïdes minéraux, que le phénomène dépend encore d'autres facteurs, et notamment des signes électriques respectifs du colloïde adsorbant et du colloïde adsorbé. Ils établissent d'abord que les colloïdes que le courant électrique transporte à l'anode, comme le kaolin, n'adsorbent que des colorants basiques, que ceux qui vont à la cathode, comme l'hydrate de l'alumine (ou l'hydrate d'oxyde ferrique) n'adsorbent que des colorants acides, enfin que des corps amphotères sont adsorbés par le kaolin ou par l'alumine, selon la réaction du milieu. Partant de ces faits, ils montrent que l'*invertine* et la *pepsine* qui sont adsorbées par l'alumine et jamais par le kaolin, ont le caractère d'acides, que l'*amylase salivaire* et la *trypsine* sont amphotères, que l'*amylase du malt* est aussi amphotère, mais avec prédominance du caractère acide. Avec d'autres adsorbants comme le talc, le charbon animal, les résultats sont plus complexes (Voy. le mémoire original).

E. LAMBLING.

Sur la question de la transformation de l'amidon dans les plantes et sur la recherche des diastases amylolytiques ; Wl. BUTKEWITSCH (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 314-344 ; 23.6. 1908). — Quand on détache des branches ligneuses de *Morus alba* et de *Sophora japonica* avant l'époque où se font au printemps les dépôts d'amidon, on constate que dans ces rameaux, maintenus à la température ordinaire dans de l'eau, il se fait dans l'écorce un rapide dépôt d'amidon. Si ces branches sont exposées sous cloche à des vapeurs de toluène ou de chloroforme, cet amidon disparaît et est remplacé par du sucre, sans doute parce que ces vapeurs ralentissent la production synthétique de l'amidon par les plastides vivants et laissent le champ libre à une diastase amylolytique. Le même résultat est obtenu par un chauffage à 60°, qui active fortement la transformation de l'amidon en sucre. Or, à cette température, l'action des tissus vivants est supprimée, et il ne peut subsister que celle d'une diastase. Celle-ci a pu, d'ailleurs, être isolée par pptn de l'extrait aqueux de l'écorce au moyen de l'alcool. Cette méthode de chauffage à 60° peut donc servir à la recherche des diastases amylolytiques dans les végétaux. 3 à 5 gr. d'écorce séchée (à 40°) de papilionacées (*Sophora japonica*, *Robinia pseudacacia*, *Caragana arborescens*) liquéfient et saccharifient rapidement l'amidon d'un empois à 50/0, et le pouvoir

amylolytique constaté ici, le cède à peine à celui du malt, à tel point que cette réaction pourrait devenir industrielle. Dans de l'écorce riche en amylase (au printemps), on peut obtenir, par immersion dans une solution sucrée, une nouvelle accumulation d'amidon.

E. LAMBLING.

Modification de l'autolyse par des colloïdes minéraux (IV) ; M. ASCOLI et G. IZAR (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 356-370; 23.6.1908). — Après avoir constaté que les colloïdes minéraux accélèrent nettement l'autolyse du foie (*Berl. Klin. Wochenschr.*, 1907, n° 4), et que l'introduction de ces agents dans l'organisme augmente notablement la quantité de N excrétée et celle de l'acide urique (en quantité absolue et aussi relativement aux autres matériaux azotés) (*Biochem. Zeitschr.*, t. 5, p. 394), les auteurs se sont proposé de vérifier directement, *in vitro*, l'action des colloïdes sur la production diastasique de l'acide urique, action que ces résultats *in vivo* permettaient de prévoir. En faisant agir des colloïdes minéraux sur des extraits d'organes (rate, foie, rein) avec ou sans addition d'acide nucléiques, de guanine ou d'acide urique, ils ont constaté les faits suivants : 1° De très faibles quantités d'argent colloïdal (1.5 milligr. pour 130 gr. de foie), favorisent nettement la production d'acide urique. Les colloïdes $\text{Fe}(\text{OH})^3$ et As^3S^3 agissent de même, résultat dû à une action favorable sur le travail des diverses diastases qui conduisent des ac. nucléiques à l'acide urique. La preuve qu'il ne s'agit pas d'un arrêt de l'uricolyse est fournie par l'extrait de rate, auquel manque le pouvoir uricolytique (Schittenhelm; *Bull.* (3), t. 36, p. 238), et qui a fourni les mêmes augmentations d'ac. urique sous l'influence de ces colloïdes ; 2° de plus grandes quantités de $\text{Fe}(\text{OH})^3$ et de As^3S^3 arrêtent la production d'ac. urique ; 3° l'uricolyse est ralentie par Ag; $\text{Fe}(\text{OH})^3$ et As^3S^3 sont indifférents.

E. LAMBLING.

De l'action que des corps solubles dans les lipoides exercent sur les globules rouges ; J. TRAUBE (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 371-379; 23.6.1908). — Dans ce mémoire, l'auteur part du principe suivant établi par lui précédemment (J. Traube et F. Blumenthal, *Arch. exp. Path. u. Ther.*, t. 22, p. 117. — Bickel, *D. med. Wochenschr.*, p. 28; 1905). Quand deux dissol. aq. sont séparées par une membrane, la direction de l'osmose est déterminée par la différence de la tension superficielle de ces deux liquides vis-à-vis de l'air, et de telle façon que la solution à tension superficielle faible diosmose vers la solution à tension superf.

forte. Or, d'après un théorème de Gibbs, les substances qui abaissent la tension superficielle d'un solvant, ont tendance à se porter vers la surface, de telle façon que la concentration devient plus forte à la surface qu'au milieu de la solution. De là, cette relation importante entre la tension superf., l'adsorption et le coefficient de partage (notamment la solubilité dans les lipoides), à savoir que si la phase aqueuse est mise en contact avec une phase solide (globules, bactéries, membrane), ou avec un autre liquide (lipuide), on verra ceux d'entre les corps qui abaissent le plus la tension superficielle, s'accumuler en plus forte concentration à la surface de la phase étrangère (globule, par ex.), et par conséquent se prêter le mieux à l'adsorption ou à la dissolution dans cette phase. Pour les expériences d'hémolyse auxquelles l'auteur est ainsi conduit et pour les conséquences qu'il en tire, la lecture du mém. org. est indispensable. (Cf. J. Traube, *Arch. de Pflüger*, t. 105, p. 541 et 559).

E. LAMBLING.

Sur la question du complément; J. TRAUBE (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 380-386; 23.6.1908). — Mémoire qui se rattache au précédent et dont l'observation suivante constitue le point de départ. Dans un sérum quelconque chauffé à 56° pendant quelque temps, la tension superficielle diminue. Les substances nouvelles produites par le chauffage et qui sont la cause de cet abaissement disparaissent aussitôt que l'on ajoute à ce sérum inactivé, du sérum actif. Si à ce sérum chauffé, on ajoute une phase étrangère (globules), il doit arriver, d'après le théorème de Gibbs cité dans le précédent extrait, que les corps qui ont abaissé la tension superficielle seront adsorbés par cette phase étrangère. E. LAMBLING.

Sur la question de la virulence des bactéries; J. TRAUBE (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 387-389; 23.6.1908). — L'auteur développe cette vue actuellement encore hypothétique, que si l'on tient à conserver intacte la virulence d'une espèce bactérienne, il faut veiller à ce que la tension superficielle du milieu dans lequel on ensemence cet organisme, reste égale à celle du milieu d'origine; que l'on obtiendra au contraire un changement de cette virulence dans un sens ou dans l'autre en modifiant systématiquement la tension superficielle du milieu nutritif employé. E. LAMBLING.

Le globule rouge et son contenu; J. TRAUBE et Clara GOLDENTHAL (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 392-395; 23.6.1908). — Le contenu des globules rouges, lorsque ceux-ci ont été dissous,

est hémolytique pour les globules intacts et l'étude de l'action de ce contenu sur les globules d'espèces différentes montre que moins un globule est résistant, plus son contenu est hémolytique.

E. LAMBLING.

Sur la question de la spécificité ; J. TRAUBE (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 398-403 ; 23.6.1908). — L'auteur développe cette hypothèse que les toxines seraient capables de provoquer dans des molécules complexes comme celles des protéiques, des changements tautomériques, lesquels seraient spécifiques. Pour d'autres considérations théoriques, le lecteur doit se reporter à l'article original.

E. LAMBLING.

Sur l'apparition de la formaldéhyde dans la fermentation alcoolique en l'absence de levure organisée ; A. LEBEDEV (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 434-457 ; 23.6.1908). — Ayant étudié la fermentation alcoolique du sucre au contact du suc d'expression de levure, avec agitation de la masse en vase clos à l'aide de l'appareil à secouer de Walton (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 34, p. 1212), l'auteur a constaté que si l'on continue l'agitation, après que la fermentation est achevée, on assiste à la réabsorption d'une quantité importante de l'acide carbonique produit. Or, le liquide donnait constamment toutes les réactions caractéristiques de la formaldéhyde. L'auteur se propose de rechercher si, par cette voie (polymérisation de la formaldéhyde), il n'y a pas reproduction synthétique de sucres.

E. LAMBLING.

Sur des diastases protéolytiques de l'urine de nourrissons ; A. BENFEY (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 458-462 ; 23.6.1908). — L'urine des nourrissons contient deux diastases, se comportant respectivement comme la pepsine et la trypsine, la première se rencontrant plus régulièrement que la seconde. La méthode de recherche employée était celle de Brodzki (*Zeit. klin. Med.*, t. 63).

E. LAMBLING.

Sur la teneur en créatine de l'urine des nourrissons ; R. FURNARO (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 467-471 ; 23.6.1908). — L'auteur s'est servi de la méthode de Folin, avec concentration préalable jusqu'à 10^{cc} d'un vol. d'urine aussi considérable que possible. Il a constaté ainsi que l'urine des nourrissons contient toujours de la créatinine, mais beaucoup moins que celle de l'adulte (de 36 à 77 milligr. en vingt-quatre heures).

Cette quantité varie peu avec l'alimentation (lait avec ou sans addition de lactose, de caséine ou de graisse, lait de beurre, etc.). La faiblesse de ce taux explique pourquoi l'ancienne méthode au chlorure de zinc n'a donné souvent que des résultats négatifs.

E. LAMBLING.

Sur la production d'une moindre quantité d'huile de fusel et sur la collaboration des bactéries dans la formation d'alcools supérieurs pendant la fermentation ; H. PRINGSHEIM (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 490-497 ; 23.6.1908). — Dans un précédent travail, l'auteur a montré que la leucine, qui pendant la fermentation alcoolique est transformée en alcool amylique, peut être préservée, en partie, de cette atteinte, par l'addition d'autres sources d'azote, telles que l'asparagine, la peptone, le sulfate d'ammoniaque (Pringsheim, *ibid.*, t. 3, p. 252 et 276 ; F. Ehrlich, *D. ch. G.*, t. 40, p. 1027). Cette constatation n'ayant été faite que dans des expériences de laboratoire où l'huile de fusel était dosée d'après Beckmann, l'auteur a repris cette démonstration en grand, dans une distillerie, et il rapporte que tandis que 2000 lit. d'un moût sucré (maïs et malt) ont donné dans les conditions ordinaires 5 lit. d'huile de fusel (non déshydratée), ce même volume donne, la fermentation étant faite en présence d'au moins 500 gr. de sulfate d'ammoniaque, deux lit. seulement de cette huile. Ses expériences le conduisent, en outre, à cette conclusion, que dans la fermentation alcoolique, l'huile de fusel a toujours deux origines. Une partie, formée par les alcools propylique normal, isobutylique et amylique, provient de l'action de la levure sur les produits d'hydrolyse des protéiques présents ; une autre, formée par les alcools isopropylique et butylique normal, résulte du travail du bacille butyrique, l'intensité de ce travail pouvant être d'ailleurs très variable.

E. LAMBLING.

Sur la question de la dégradation autolytique et hydrolytique de l'albumine dans les conditions normales et pathologiques ; W. GILKIN et A. LÖWY (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 498-505 ; 23.6.1908). — Des chiens ont été empoisonnés par HCl à 10/0 (injection intraveineuse) ou par CNH (injection sous-cutanée), de telle façon que la mort ne s'ensuive qu'après quelques jours seulement, et l'on a recherché si la marche de l'autolyse antiseptique (toluène) du foie et du muscle révèle quelque modification dans la structure chimique des protéiques de ces tissus. Pour cette recherche on s'est servi de la méthode sommaire de

Hausmann (dosage de N total, de N dissous, de N amidé, diaminé et mono-aminé). Parallèlement on a soumis les mêmes tissus, pris à l'état frais, à l'hydrolyse par HCl fumant et chaud, et on a déterminé de même la répartition de l'azote entre les corps amidés, diaminés et monaminés.

On a aussi hydrolysé par HCl le résidu non solubilisé de l'autolyse. Enfin la même étude a été faite sur le foie et le muscle d'un jeune homme mort dans le coma diabétique. Le seul résultat net de ces recherches a été que l'autolyse du muscle empoisonné par HCl ou CNH marche beaucoup plus lentement que dans le muscle normal. L'interprétation des autres faits observés ne sera possible qu'après de nouvelles recherches.

E. LAMBLING.

Sur le mécanisme de l'hémolyse par la saponine ; K. MEYER (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 357-364 ; 6.1908). — Ransom (*D. med. Wochenschr.*, t. 27, p. 194) a montré que l'action hémolytique de la saponine est arrêtée par une substance contenue dans le sérum et dans les stromas des globules, et qui est soluble dans l'éther. Il suppose que ce corps est la cholestérine, car cette dernière est capable d'annuler *in vitro* l'action d'une certaine quantité de saponine, tandis que la lécithine est sans effet à cet égard. C'est néanmoins par cette affinité pour la cholestérine que Ransom explique l'action toxique de la saponine pour les globules, la saponine agissant d'après lui parce qu'elle s'attaque à un constituant essentiel du globule, la cholestérine. Or en classant divers animaux domestiques ou d'abattoir (cheval, lapin, porc, chien, mouton, bœuf) d'après la richesse croissante de leurs globules en cholestérine et d'après la valeur décroissante du quotient lécithine : cholestérine, on constate que les globules les plus vulnérables, vis-à-vis de la saponine, sont ceux de cheval, de lapin et de porc, qui sont aussi les plus pauvres en cholestérine (de 0,39 à 0,72 0/00) et chez lesquels le quotient en question est le plus élevé (de 10,2 à 7,0). Les globules de chien, de mouton et de bœuf qui sont plus résistants, contiennent, au contraire, beaucoup de cholestérine (de 1.25 à 3.59 0/00) et présentent pour le quotient considéré des valeurs faibles (de 1,1 à 1.8). Aussi l'auteur conclut-il que l'hémolyse par la saponine est due à la dissolution de la lécithine des stromas, tandis que le rôle de la cholestérine est celui d'une substance protectrice.

E. LAMBLING.

Recherches quantitatives sur l'azote restant du sang ; H. HOHLWEG et H. MEYER (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*,

t. 11, p. 381-403; 6.1908). — On n'est pas encore d'accord sur la composition de l'azote restant ou reste azoté du sang, c'est-à-dire de l'ensemble des corps azotés non coagulables (albumoses, ac. aminés, urée) qui restent en dissolution après élimination de tout l'azote coagulable. Les auteurs refont d'abord l'historique de cette question, notamment en ce qui concerne la présence tant discutée des albumoses dans ce reste, puis ils exposent la méthode de coagulation employée par eux (phosphate monopotassique et ac. acétique) et la manière dont ils ont séparé le reste azoté en trois fractions (N ppté par le tannin, N non ppté par le tannin, moins l'urée, et N de l'urée). Ils montrent ensuite qu'entre la présence, dans le sérum, de petites quantités de substances azotées, non coagulables, pptables par le tannin et biurétiques (albumoses) et la résorption de l'albumine après un repas, on ne peut saisir aucune relation, mais que chez des chiens en pleine digestion d'un repas de viande, la fraction non pptable par le tannin est augmentée de 82 0/0 et celle de l'urée de 59 0/0. En valeur absolue ces quantités sont toujours très petites, puisque 100^{cc} de sérum fournissent pendant l'inanition 0^{gr},0525 et pendant la digestion 0^{gr},0788 de N restant total. Enfin quand on fait ingérer des albumoses à un chien, le sérum ne devient guère plus riche en albumose que chez un chien qui a reçu de la viande. E. LAMBLING.

Sur la question de la production d'hydrogène sulfuré à partir de l'albumine et du soufre ; H. HILDEBRANDT (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*, t. 11, p. 409-410; 6.1908). — Heffter a montré que l'albumine pptée par le phénol n'a pas perdu la propriété de dégager H²S au contact de S (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 32, p. 113). L'albumine pptée par le tannin ou coagulée à chaud conserve la même propriété; celle-ci disparaît, au contraire, par l'action de petites quantités d'oxydants (MnO⁴K,I). Ce n'est pas, en effet, la pptation ou la coagulation, comme le croyait Rösing, mais une action chimique qui supprime ce pouvoir. Ainsi agit le sublimé qui détruit le pouvoir hydrogénant, non parce qu'il est pptant, mais parce qu'il modifie chimiquement l'albumine, car si l'on ppte incomplètement une solution d'albumine par HgCl², et si l'on ppte le filtrat limpide par de l'alcool, le ppté n'hydrogène plus le soufre. E. LAMBLING.

CHIMIE ANALYTIQUE

Analyse simplifiée des métaux du premier groupe (de Mendeléeff) en présence du magnésium ; A. MAKOTETSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 33, p. 769-773 ; 1906). — Si l'on fait réagir MgCO_3 , $3\text{H}_2\text{O}$ sur une sol. contenant de 1 à 8 mol. d'ac. tartrique, on obtient toujours, au bout de qq. jours à froid, rapidement à l'ébull., un ppté de tartrate neutre $\text{MgC}^+\text{H}^+\text{O}^-$ (avec 2 ou 4 H_2O). Avec 8 $\text{C}^+\text{H}^+\text{O}^-$ pour 1 MgCO_3 , on n'obtient plus de ppté. Dans la double décomposition d'un sel MgR^2 par le tartrate acide $\text{NaC}^+\text{H}^+\text{O}^-$ (1 et 2 mol.), il ne se fait pas de ppté autre que $\text{NaC}^+\text{H}^+\text{O}^-$ par suite de la concentration ; cependant avec MgCl^2 il peut se déposer des crist. de $\text{MgC}^+\text{H}^+\text{O}^-$, mais seulement au bout de huit jours environ. Si la sol. de MgR^2 est mélangée d'un sel de K, le ppté est formé exclusivement de $\text{KHC}^+\text{H}^+\text{O}^-$, et avec un excès de réactif tout le K est ppté. C'est pourquoi dans l'analyse qualitative des métaux du 1^{er} groupe en présence de Mg, on peut, après avoir éliminé les sels de NH_3 , rechercher K sans s'inquiéter de Mg ; pour déceler Na, on ppté Mg par KOH, et on traite par le pyro-antimoniate de K une portion de la sol. filtrée. L'opération dure en tout un quart d'heure. V. CORVSY.

Séparation quantitative de l'étain d'avec le manganèse, le fer et le chrome par le moyen de l'électrolyse ; N. A. POUCHINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 764-769 ; 1906). — Le procédé qui a été indiqué pour séparer Sn de Ni, Co ou Cu (*Bull.* (4), t. 2, p. 1341 ; 1907) peut être employé pour séparer Sn d'autres métaux. Les oxalates de FeO et de MnO, comme ceux de NiO et CoO sont peu sol. en présence d'un excès d'ac. oxalique, mais un courant de 3,2 à 4,2 volts ne les déplace pas de cette solution. — Pour les sels de Fe^2O^3 , la méthode ne donne pas de résultats satisfaisants, mais elle permet de séparer complètement Sn d'avec les sels des oxydes supérieurs de Mn ; la sol. doit contenir un excès d'ac. oxalique, la tension ne pas dépasser 3 volts, et la dens. de c' sera au plus de 3 à 4 amp. par décim.². De même, Cr en sol. oxalique acide n'est nullement ppté par un c' dont la tension atteint 5 volts. A. CORVSY.

Analyse des ciments hydrauliques par titrage ; K. DEMENTIEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1082-1083 ; *Proc. verb.* ; 1906). — Dans les conditions indiquées par l'auteur, on peut dissoudre tous les constituants du ciment de Portland, sans excepter SiO_2 , en faisant digérer dans HCl la substance finement pulvérisée. Si l'on emploie une sol. titrée de HCl , on peut, par titrage inverse avec une sol. normale de NaOH , doser certains constituants. Le premier titrage de la sol. dans HCl se fait avec NaOH , à froid, sans indicateur ; la fin est indiquée par le trouble produit par une goutte de NaOH en excès, et corresp. à la saturation de tout l'acide libre. On ajoute qq. gouttes de la sol. alc. de phthaléine, puis NaOH jusqu'à coloration persistante ; le vol. employé pour cela correspond à la teneur en Al_2O_3 et Fe_2O_3 ; on titre Fe_2O_3 au MnO_4K et par différence on a Al_2O_3 . Si maintenant on chauffe, la coloration diminue puis disparaît ; si l'on continue à ajouter NaOH , à chaud, jusqu'à réapparition de la coloration, la quant. employée, multipliée par 2, correspond à MgO contenu dans le ciment, ce que l'auteur explique par les faits suivants : 1° Lorsqu'on chauffe, il se forme un silicate trimagnésien insol. ($3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) qui se dépose à mesure qu'on ajoute NaOH à la sol. préalablement neutralisée ; 2° par élévation de la tempér., l'affinité de MgO pour SiO_2 est plus forte que celle de CaO , car dans un mél. de CaO et de MgO , renf. une quant. de SiO_2 active insuffisante pour saturer le tout, il se forme principalement du silicate de Mg .

A. CORVISY.

Le jaune de métanile comme indicateur sélectif ; E. LINDER (*Chem. Ind. Journ.*, t. 27, p. 485-489 ; 30.5.1908). — Le jaune de métanile, qui est la combinaison de l'ac. diazosulfanilique avec la diphenylamine, donne avec les acides minéraux une col. violette. Le papier filtre imprégné de ce colorant peut servir de réactif des acides minéraux, soit dans les gaz des cheminées, soit dans les solutions. Comme l'ac. acétique est sans action sur le réactif, celui-ci peut servir à déterminer si le vinaigre a été falsifié par l'add. d'ac. minéral.

A. WAHL.

Remarques sur l'emploi de l'oxygène obtenu par électrolyse pour les combustions dans la bombe calorimétrique ; N. V. ZOUBOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1123-1129 ; 1906). — L'oxygène obtenu par électrolyse contenant un peu de H , les déterminations effectuées avec cet O dans la bombe calorimétrique sont entachées d'erreur. Selon Berthelot, il faudrait retrancher du

résultat la chaleur dégagée par la combustion de H introduit dans la bombe. Par des expériences comparatives effectuées avec O pur et avec O mélangé de quant. connues de H, l'auteur s'est assuré que la correction indiquée par Berthelot est beaucoup trop forte, qu'elle introduit une erreur plus grande que celle qu'elle prétend corriger. Une fraction seulement de H est brûlée, et les expériences semblent indiquer que cette quant. est à la quant. totale de H comme la quant. de O employée pour la combustion est à la quant. totale de O introduite dans la bombe. A. CORVISTY.

Sur la distinction qualitative des amines primaires, secondaires et tertiaires ; K. V. CHARITCHKOF (*Journ. Soc. phys. chim.*, t. 38, p. 1407-1409. Proc. verb. ; 1906). — L'auteur a vérifié la réaction de Rimini (act. de l'acétone et du nitroprussiate de Na sur diverses amines) ; il a observé que les amines tertiaires ne donnent, en effet, aucune coloration ; qu'en 2^e lieu, les amines primaires sol. dans l'eau donnent bien immédiatement une coloration rouge et que les amines supérieures la donnent peu à peu, surtout avec un excès suffisant d'acétone (ex. heptylamine) ; mais que ces colorations diffèrent, allant du rouge cerise au rouge sang. En revanche, les amines secondaires, qui devraient donner une coloration bleue, réagissent comme les amines primaires (sauf la diéthylamine pour laquelle la coloration est violette : ainsi la diméthylamine, la dipropylamine, la dibutylamine et la diamylamine donnent une coloration rouge. Pour différencier les amines prim. des second., l'auteur se sert du réactif de Nessler : il traite les sels d'amines par des oxydants (MnO_4K , NO_2Na) puis distille avec un alcali et abandonne qq. temps le distillat avec le réactif de Nessler ; avec les amines primaires il se forme Hg_2I_2 (vert sale), tandis qu'avec les amines secondaires inférieures il n'y a pas réduction mais form. de pptés qui se décomposent en donnant HgI_2 . On opère de la façon suivante : la sol. d'amine est traitée par SO_4H_2 dil. et NO_2Na (à 2 0/0) ; au bout d'une demi-heure on ajoute un excès de $NaOH$, on distille, on recueille le distillat dans HCl , et on ajoute le réactif de Nessler ; lorsque le ppté s'est déposé, la couche supérieure verdâtre indique la présence de Hg_2I_2 . La diméthylamine donne un ppté caractéristique couleur rouille, qui ne s'altère pas même après qq. jours.

A. CORVISTY.

Réaction qualitative des naphtènes ; H. V. CHARITCHKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1409-1410 ; Proc. verb. ;

1906). — En 1897, l'auteur avait montré que les acides naphthéniques ont la propriété caractéristique de former des sels de Cu vivement colorés, sol. dans le benzène et les autres mélanges d'hydrocarbures et facilement enlevés par ces liquides. Dans les mêmes conditions (précipitation des sels alcalins neutres par SO^4Cu), les acides gras ou aromatiques ne donnent que des pptés peu colorés et difficilement enlevés par les mélanges hydrocarbonés. Cette réaction pourrait servir à découvrir les naphtènes dans leurs mélanges avec les carbures gras et aromatiques, dans le naphte, par exemple ; mais il faut d'abord oxyder les naphtènes en acides correspondants. Les oxydants usuels, le mélang. chromique, le peroxyde de Na, MnO^4K , ne transforment pas les naphtènes en ac. naphthéniques ; NO^3H en fait des acides gras bibasiques ; on n'obtient de résultats satisfaisants que par le procédé de Donat, qui consiste à oxyder par l'air les carbures chauffés en présence d'un alcali. Il convient d'opérer de la façon suivante : 200 gr. du mélange à essayer et 2 gr. de KOH pulvérisée (avec NaOH la réaction est plus lente) sont chauffés pendant 12 h. à 140-150° dans un appareil à reflux, en même temps qu'on y fait passer un courant d'air sec. Les carbures jaunissent et au il fond se sépare une couche brune de savon mélangé d'autres produits d'oxydation ; le dépôt et le liquide seront étudiés séparément. Le liquide est traité à chaud par une sol. faible de KOH (2 0/0), et la partie aqueuse décantée est neutralisée par HCl, puis additionnée de SO^4Cu et de benzène et agitée. La coloration vert sombre avec reflets bleuâtres de la couche de benzène indique la présence d'acides naphthéniques. Le savon brun est dissous dans l'alcool, filtré sur du coton de verre, évaporé au BM et le résidu dissous dans l'eau est neutralisé et essayé de la même façon avec SO^4Cu et à la benzine.

A. CORVINSY.

Sur la réaction dite pyrrolique ; G. L. GOLDSOBER (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 901-904 ; Proc.-verb. ; 1906). — On sait qu'il n'y a pas que les dérivés du pyrrol qui fournissent la réaction pyrrolique, mais encore les dicétones-1.4 préalablement chauffées avec une sol. alcoolique de NH^3 , d'une amine ou d'acétate de NH^4 ; bien plus, l'ac. céto-oxystéarique-9.12 (voy. le mém. de la p. 1550) donne cette réaction, en l'absence de toute trace de NH^3 .

Dans les mêmes conditions, le furfural donne une coloration verte ; l'acétylacétone, l'acétylacétate d'éthyle, l'ac. lévulique ne donnent pas de coloration ; la réaction pyrrolique ne peut donc être considérée comme caractéristique exclusivement des com-

posés pyrroliques ou des dicétones 1.4 traitées par NH_3 ou sels de NH_4 ; mais elle appartient aux cétoles-1.4, aux dicétones-1.4, aux composés furfuraniques, pyrroliques et thiophéniques, c'est-à-dire aux composés ol-énoliques-1.4, diénoliques-1.4 et à leurs dérivés cycliques.

A. CORVISOY.

La recherche de l'azote contenu dans les excréments sous la forme de produits provenant des échanges nutritifs. A. STUTZER, E. MERRES et L. SEIDLER (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 310-317; 7.4.1908). — Les excréments contiennent une certaine quantité d'azote provenant, non des aliments, mais des sucs digestifs. On détermine cet azote en retranchant de l'azote total, l'azote qui n'est pas dissous par action du suc gastrique sur les excréments (*Bull. Soc.* (4), t. 4, p. 1451).

E. LAMBLING.

La détermination quantitative du soufre total dans l'urine. E. OESTERBERG et Ch. G. L. WOLF (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 307-309; 7.4.1908). — Le dosage du soufre urinaire total par oxydation au moyen de NO^3H fumant d'après Schulz (*Arch. d. Pfluger*, t. 120, p. 114) donne des résultats moins réguliers et toujours plus faibles que ceux de la méthode au peroxyde de sodium que les auteurs ont contrôlée dans des centaines de dosages (Oesterberg et Wolf, *ibid.*, t. 5, p. 304. — Mariott et Wolf, *Bull.* (4), t. 4, p. 1370) et qu'ils ont employée avec la modification de Folin (*Journ. of biol. Chem.*, t. 1, p. 131).

E. LAMBLING.

Quelques remarques sur la méthode de Bang pour le dosage du sucre; H. JESSEN-HANSEN (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 249-257; 26.5.1908). — Cette méthode consiste à faire bouillir la solution sucrée avec un excès d'une solution cuivrique, additionnée de sulfocyanate de K, et à doser après refroidissement le sel cuivrique restant, à l'aide d'une solution d'un sel d'hydroxylamine (également additionnée de sulfocyanate de K) que l'on ajoute jusqu'à disparition de la coloration bleue du liquide, celui-ci devenant absolument incolore. L'auteur montre que si l'on prend toutes les précautions nécessaires, cette méthode, très commode, donne des résultants d'une exactitude suffisante pour la plupart des recherches et surtout quand il s'agit de dosages comparatifs.

E. LAMBLING.

Sur la détermination quantitative de quelques substances réductrices de l'urine des nourrissons; R. FUNARO (*Biochem. Zeitschr.*, t. 10, p. 463-471; 23.6.1908). — Lavesson a donné

une méthode permettant de doser, à l'aide de la liqueur cupropo-
assique et d'après la méthode à l'hydroxylamine de Bang, les
quatre groupes de substances réductrices de l'urine, à savoir le
glucose, l'ac. urique, la créatine, et en quatrième lieu un ensemble
de substances mal déterminées (isomaltose, dextrine, ac. glycu-
ronique et corps inconnus) (Lavesson, *ibid.*, t. 4, p. 40; Bang, *ibid.*,
t. 2, p. 271). Bang ayant établi, en outre, que 7 p. de créatinine
réduisent autant que 4,8 p. de glucose, et 10 p. d'ac. urique autant
que 3,27 de glucose, on peut, en dosant l'ac. urique d'après Hop-
kins-Folin, la créatinine d'après Folin, le glucose, et le pouvoir
réducteur total d'après Bang, calculer, par conséquent, par diffé-
rence et en glucose, le pouvoir réducteur du quatrième groupe.
F. a trouvé ainsi en moyenne pour l'urine des vingt-quatre heures
d'hommes adultes et en milligr : Réduction totale en glucose 3016;
glucose 546; créatinine 117; acide urique 686; reste (corps du
quatrième groupe) en glucose 1439. Avec l'urine des nouveau-nés,
l'auteur a trouvé en moyenne : Réduction totale 215; glucose 106;
créatinine 30; ac. urique 47; reste 66, soit donc beaucoup moins.

E. LANBLING.

**Réactions des pigments biliaires dans l'urine; J. C. SCHIP-
PERS** (*Biochem. Zeitschr.*, t. 9, p. 241-243; 7.4.1908). — La
modification que Nakayama (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 30, p. 377) a
apportée à la réaction classique de Huppert-Salkowski pour la
recherche des pigments biliaires dans l'urine rend effectivement
ce procédé plus sensible, et supérieur aussi à celui de Bouma
(*D. med. Wochenschr.*, 1902, p. 867). Mais si l'on modifie la
réaction de Huppert-Salkowski de telle manière que les pigments
isolés des 10^{cc} d'urine employés soient finalement dissous dans un
volume de liquide égal à celui auquel aboutit Nakayama, les deux
réactions deviennent également sensibles et celle de Huppert-
Salkowski a, de plus, l'avantage de n'opérer qu'avec des réactifs
incolores.

E. LANBLING.

CHIMIE INDUSTRIELLE

Les ordures des villes et leur traitement; B. PARSONS
(*Chem. Ind. Journ.*, t. 27, p. 376-378; 30.4.1908). — L'auteur
établit une classification des ordures de New-York et passe en
revue les différentes méthodes de traitement.

A. WAHL.

L'enlèvement et le traitement des ordures par la voirie à New-York ; E. D. VERY (*Chem. Ind. Journ.*, t. 27, p. 378-380 ; 30.4.1908).

Traitement des ordures des villes américaines ; R. HERING (*Chem. Ind. Journ.*, t. 27, p. 380 ; 30.4.1908).

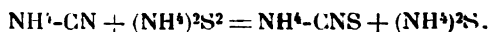
Traitement des ordures en Grande-Bretagne ; J. T. FETHERSTON (*Chem. Ind. Journ.*, t. 27, p. 380-382 ; 30.4.1908).

Destruction des ordures dans les institutions publiques et privées ; W. F. MORSE (*Chem. Ind. Journ.*, t. 27, p. 382-383 ; 30.4.1908).

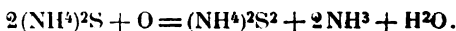
L'incinérateur de détritüs Heenan ; FORSTER (*Chem. Ind. Journ.*, t. 27, p. 383-384 ; 30.4.1908). — Dans tous ces mémoires, après des données statistiques et analytiques, on préconise la destruction des immondices des villes par l'incinération dans des fours plus ou moins perfectionnés. La chaleur dégagée est utilisée pour chauffer des générateurs à vapeur qui servent à actionner des dynamos.

A. WAHL.

La récupération des composés cyanés de la distillation sèche de la houille et le traitement des liqueurs ammoniacales ; J. GROSSMANN (*Chem. Ind. Journ.*, t. 27, p. 893-895 ; 30.4.1908). — Depuis 30 ans, on a décrit un grand nombre de procédés de récupération des composés cyanés qui se trouvent dans les gaz de la dist. de la houille. Les plus connus, ceux de Foulis et Bueb, etc., demandent une installation spéciale. Depuis que les sulfocyanates ont acquis un débouché, on a cherché à séparer sous cette forme les comp. cyanés du gaz, mais comme le cyanogène sous forme de ferrocyanures a une valeur double de celle qu'il a dans les sulfocyanates, il est préférable de l'isoler à l'état de ferrocyanure. Quoique l'on ait indiqué depuis longtemps que le cyanogène se trouve dans le gaz sous forme de CNH et de CN.NH^4 , ce fait n'a été prouvé que récemment par Forbes Carpenter. Si donc on trouve dans les eaux ammoniacales des sulfocyanates, ceux-ci proviennent d'une réaction secondaire des cyanures sur le sulfure et le polysulfure d'ammonium



mais $(\text{NH}^4)_2\text{S}_2$ est lui-même un produit d'oxydation de $(\text{NH}^4)_2\text{S}$



On doit donc pouvoir transformer les compos. cyanés en ferrocyanures, si l'on a soin d'opérer cette transf. avant que l'air ait pu intervenir. Le problème revient à préparer du ferrocyanure en ayant à sa disposition NH_4^+CN . L'auteur a trouvé qu'on peut facilement convertir ce sel en ferrocyanure en le traitant par FeS_2 en présence de $(\text{NH}_4)^2\text{S}$. Dans ces cond., il se forme un ferrocyanure soluble. Pour les détails de l'opération, voir le mémoire original. Quand la réact. est terminée, on soumet la liqueur à la distill. pour en retirer NH_3 à la manière habituelle et le résidu qui contient le ferrocyanure est ppté par un sel de fer pour le convertir en Bleu de Prusse. Les eaux-mères doivent encore subir un traitement spécial avant de pouvoir être évacuées.

A. WAHL.

Les progrès de l'industrie pharmaceutique pendant l'année 1907 ; F. FLURY (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. 21, p. 821-832 et 867-880 ; 5. 1908). — La plupart des travaux résumés dans ce mémoire sont analysés au *Bulletin*. L'auteur indique en outre les travaux de C. Reichard (*Pharm. Zeit.*, 1907, p. 698) et de Schulz (*Pharm. Zeit.*, 1907, p. 447) sur la recherche de la cocaïne ; il signale le réactif de Brissemoret et Derrien (*Bull. Thérapeut.*, 1907, p. 382) pour les glucosides de la digitale. Angelico (*Pharm. Zentralb.*, 1907, p. 949) sépare la picrotoxinine et la picrotine par l'action de l'eau de Br à l'ébullition, la picrotine reste en solution tandis qu'il se sépare de la monobromopicrotoxinine ; la picrotine oxydée par MnO_4K , fournit deux acides $\text{C}^{15}\text{H}^{18}\text{O}^8$ et $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{O}^7$.

Les produits pharmaceutiques nouveaux de l'année 1907 sont les suivants : 1° *Désinfectants*. — *Paralysol*, combinaison alcaline de crésol. — *Lysane*, combinaison de CH_3O et de dérivés terpéniques. — *Formidine*, dér. iodé de l'acide méthylène-disalicylique. — *Anthrasoline*, savon à l'anthrasol. — *Perglutyle*, masse f. à 25°-40°, obtenue en saturant H_2O^2 de gélatine. — *Lysolforme*, *Bactolforme*, savon à la formaldéhyde. — *Eston*, *Formeston*, *Subeston*, acétates basiques d'Al, succédanés du Lenicet ; additionnés de baume du Pérou et de talc ils prennent les noms de *Pérueston*, *Péruformeston*. — *Sapozon*, savon au perborate. — *Grisérine*, acide iodoquinoléine-sulfonique. — *Zymine*, levure stérile, obtenue par un traitement à l'acétone. — 2° *Antisypilitiques*. — *Lévargyre*, nucléate de Hg. — *Corrosal*, sol. de succinate et de cacodylate de Hg et de novocaïne ou d'eucaine, renfermant 0^{gr},0075 de Hg dans 2 cc. — *Vélopural*, savon additionné de Hg éteint au moyen de lanoline. — 3° *Sédatifs*. — *Mensaline*, (dér. pyrazolonique). *Neurofébrine*, mélange de neuronal et d'antifébrine. — *Kolafer-*

rine, préparation de fer, de kola et de strychnine. — *Valinéroïne*, valériane bromée. — 4° *Antipyrétiques*. — *Novaspirine*, éther disalicylique de l'ac. anhydrométhylène-citrique, presque insol. dans l'eau. sol. dans l'alc. et l'acétone. — *Citrarine*, sel de Na de l'ac. anhydrométhylène-citrique. — *Vinopyrine*, tartrate ac. de *p*-phénétidine. — *Tylmarine*, ac. acétyl-*o*-coumarique. — *Salamide*, amide salicylique. — *Antirheumol*, sol. de l'éther monosalicylique de la glycérine dans la glycérine et l'alc. — *Spirosal*, salicylate de glycol, $C^6H^4(OH)(CO^2-CH^2-CH^2OH)$. — *Coryline*, oxyde d'éthyle et de glycolate de menthyle, $C^3H^5O-CH^2-CO^2C^{10}H^{19}$. — *Sullacétine*, mél. de gayacol-sulfonate de K et du sel de Na de la pyrocatechine monoacétylée. — *Eucol*, acétylgayacol. — *Gayadol*, gayacol *p*-iodé. — *Monotal*, oxyde de glycolate de méthyle et de gayacol. — 5° *Médicaments divers*. — Le *Bromural*, ou α -bromo-isovalérianylurée, $(CH^3)^2=CH-CHBr-CO-NH-CO-NH^2$, à peine sol. dans H^2O , est un hypnotique non toxique. La *Suprarénine synthétique*, $C^6H^3(OH)_{1,2}(CHOH-CH^2-NH-CH^3)_4$, s'obtient en faisant réagir la méthylamine sur le produit de cond. de la pyrocatechine et du chlorure de chloracétyle, puis en réduisant le produit obtenu. — *Sulfoïde*, soufre colloïdal, obtenu comme S ppté, en présence de matières albuminoïdes ; renferme 80 0/0 de S soluble dans CS^2 . — *Euvaseline*, mélange de vaseline américaine et de cérésine. — *Eucérine*, mélange des alcools qui résultent de la saponification de la lanoline, pouvant absorber jusqu'à 300 fois son poids d'eau ; le *Lanogène* est une préparation analogue à l'eucérine. — *Ichtybate*, succédané de l'ichtyol, préparé d'une manière semblable à ce dernier, au moyen du bitume d'« Achensee im Karwendelgebirge ». — *Tiodine*, combinaison équimoléculaire de thiosinamine (allylthiourée) et de C^2H^5I . — 6° *Sérums*. — *Entérine Poehl*, préparée au moyen de la muqueuse intestinale. — *Kankroïdine*, se prépare au moyen des cultures d'écrevisse. — *Antituberculase*, sérum antituberculeux. — *Eumane*, contre la pneumonie. *Antyase*, contre le typhus. *Farase*, contre la morve des chevaux. *Tebean*, contre la tuberculose des bœufs. — *Pyocyane*, mélange de substances bactéricides employé contre la grippe. — *Nastine*, princ. cristallisé des bacilles de la lèpre, réussit contre la lèpre. *Nastine B*, combinaison des corps gras des bacilles de la lèpre avec une substance chimique très active. — *Opsonines*, nom donné aux substances protectrices du sérum sanguin qui agissent seulement sur les bactéries et non sur les leucocytes. — 7° Le *Emanasol*, le *Radiosol* et le *Radial* sont des préparations radio-actives.

P. CAHÉ.

Décomposition de la nitrocellulose aux températures inférieures à celle de l'inflammation ; A. V. SAPOJNIKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1186-1192 ; 1906). — L'auteur poursuit avec la nitrocellulose soluble contenant 12 0/0 de N (composition voisine de $C^{24}H^{31}(NO^3)^9O^{11}$), l'étude qu'il a faite sur la nitrocellulose insol. $C^{24}H^{29}(NO^3)^{11}O^9$ (*Bull.* (4), t. 2, p. 1060). Les expériences, conduites de la même façon, ont été faites à des températures comprises entre 165° et 120°. Lorsqu'on chauffe à 165°, la décomposition devient bientôt très rapide et, au bout d'une demi-heure, se termine par une explosion. Entre 160° et 120°, la décomp. se fait paisiblement avec dégagement de produits gazeux dont la composition qualitative est indépendante de la température : NO, CO², CO, N et vapeur d'eau ; à la fin, il reste un produit solide de comp. variable. La températ. variant de 160° à 150°, la proport. relative des produits gazeux ne change presque pas ; vers 145°, elle change nettement ; la quant. de NO diminue (de 37 à 29 0/0), et celle de CO² augmente (de 27 à 35 0/0). Une variation brusque s'observe aussi vers 125-120°. — La vitesse de décomposition dépend beaucoup de la température et diminue avec celle-ci ; de 160° à 155°, la chute de vitesse est très grande ; elle se ralentit un peu de 155° à 140° et beaucoup au-dessous de 140°. — En somme la décomp. de la pyroxyline peu nitrée rappelle dans ses traits généraux celle de la pyroxyline riche en N, mais l'influence de la température est plus complexe.

A. CORVISY.

La transformation de l'acide oléique en matière première servant à la fabrication des bougies ; LEWKOWITSCH (*Chem. Ind. Journ.*, t. 27, p. 489-491 ; 30.5.1908). — L'auteur signale les efforts qui ont été faits pour transformer l'ac. oléique en produits solides pouvant être employés à la fabrication des bougies. Certains procédés reposent sur la transf. de l'ac. oléique en stéarolactone, d'autres sur la réduction en acide stéarique. Ainsi, la conversion en lactone de l'ac. stéarique s'effectue sous l'influence de l'ac. sulfurique conc. Il faut autant que possible opérer à basse temp. Dans le brevet allemand 150798 de Shukoff, on traite l'ac. oléique par SO⁴H² conc. vers 70-80° pendant 7 à 12 heures. Le produit solide que l'on retire du prod. de la réaction est de la stéarolactone pure. A la Standard Oil C^{ie}, M. Gray a indiqué un procédé qui consiste à dissoudre l'ac. oléique dans le pétrole et à traiter la sol. par H²SO⁴ de manière à éviter ainsi toute élévat. trop forte de température. On obtient alors l'ac. oxystéarique avec un rendement de 85 à 90 0/0. Le pt de fus. de l'ac. oxystéarique est plus

élevé que celui de l'ac. stéarique, mais le produit présente l'inconvénient, lorsqu'on l'utilise mélangé à ce dernier acide, de se séparer pendant le refroidissement de la bougie.

Dans un privilège russe de janvier 1897, Tissier a revendiqué d'avoir pu transf. l'ac. oléique en ac. stéarique en saponifiant les graisses en autoclave en présence de Zn en poudre. Plus tard d'autres expérimentateurs ont montré que dans ces cond. on ne se fait pas d'ac. stéarique. Il est probable que la prés. des savons de Zn qui élèvent le point de fus. de l'ac. oléique, ont pu faire croire à la formation d'acide stéarique. On a également essayé la réduct. électrolytique, puis l'hydrogénation en prés. d'étincelles électriques par H sous pression; en sol. alcool. acidulée par H^2SO_4 , en utilisant des électrodes en platine platiné, en nickel platiné, etc. (Boehringer brevets all. 187.788, 189.332 de 1906). Enfin, depuis les recherches de Sabatier et Senderens, on a essayé d'hydrogéner l'acide oléique par les proc. catalytiques. Aussitôt après la publ. de ces savants, la *Maschinenfett et Oelfabrik* Leprince et Sievecke, prit un brevet (141.029) ayant pour but l'applic. de ce procédé à la réduct. des graisses non saturées. Depuis cette époque, d'autres brevets ont été publiés et l'auteur lui-même après avoir eu au début de grandes difficultés à réduire l'ac. oléique y est maintenant parvenu facilement et quantitativement grâce aux méthodes catalytiques. Par suite de l'importance industrielle de cette question, les détails ne sont pas donnés.

A. WAHL.

Pouvoir rotatoire de quelques huiles essentielles vendues sur les marchés de l'Extrême-Orient; A. M. OSSENDOVSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1073-1074; Proc. verb.; 1906). — L'auteur donne un tableau des dens. et des p. rot. d'un certain nombre d'huiles essentielles employées chez les Orientaux et peu connues en Europe.

A. CORVISY.

Indices de réfraction de quelques huiles et graisses liquides vendues sur les marchés de l'Extrême-Orient; A. M. OSSENDOVSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 38, p. 1079-1080; Proc. verb.; 1906).

A. CORVISY.

Les ferments amylolytiques et protéolytiques des farines de froment et leur valeur dans la panification; J. S. FORD et J. M. GUTHRIE (*Chem. Ind. Journ.*, t. 27, p. 389-393; 30.4.1908).

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS⁽¹⁾

(TOMES III ET IV, QUATRIÈME SÉRIE, ANNÉE 1908, 3 ET 4)

A

ABDERHALDEN (E.). Contrib. à l'étude de la cystine des calculs urinaires, 4, 352. — Sur la question de prés. des albumoses dans le sang et spécialement dans le plasma, 4, 1377. — Sur la dégradation des dicéto-2.5-pipérazines dans l'organisme du lapin, 4, 1441. — Les ac. monoaminés du « Byssus » de *Pinna nobilis* L. 4, 1439. — Sur la question de la teneur en albumose du sang total, du plasma et du sérum, 4, 1582.
— Voy. FISCHER (E.).

ABDERHALDEN (E.) et BAUMANN (L.). Les ac. monoaminés de l'oxyhémoglobine cristallisée du sang de chien, 4, 353. — Notes sur le l-tryptophane, 4, 1433.

ABDERHALDEN (E.), BAUMANN (L.) et LONDON (E. S.). Nouvelles rech. sur la digestion normale des albumines dans le tube digestif du chien, 4, 352.

ABDERHALDEN (E.) et BLOCH (B.). Recherches sur les échanges nutritifs azotés chez un alcaptonurique, 4, 1345.

ABDERHALDEN (E.), BLOCH (B.) et RONA (P.). Dégradation de quelques dipeptides de la tyrosine et de la phénylalanine dans un cas d'alcaptonurie, 4, 376.

ABDERHALDEN (E.) et DEETJEN (H.). Sur la dégradation de quelques polypeptides par les globules sanguins du cheval, 4, 351. — Nouvelles recherches sur la dégradation de quelques polypeptides par les globules rouges et par les plaquettes sanguines du sang de cheval, 4, 1339.

ABDERHALDEN (E.) et EMMERLING (O.). La dégradation de la gliadine par le *Bacillus mesentericus vulgatus*, 4, 352.

ABDERHALDEN (E.) et FUNCK (C.). Contrib. à l'étude des produits de dédoublement de la caséine en présence de l'ac. sulfurique à 25 0/0 et de l'ac. chlorhydrique fort, 4, 1333.

ABDERHALDEN (E.), FUNCK (C.) et LONDON (E. S.). Nouvelle contribution à l'étude de l'assimilation de l'albumine alimentaire dans l'organisme animal, 4, 349.

ABDERHALDEN (E.) et GIGON (A.). Recherches comparatives sur la simplification de l'édectine par le suc pancréatique seul, et par les sucs gastrique et pancréatique, 4, 1335. — Nouv. contrib. à l'étude de la marche du dédoublement diastasi-que des polypeptides, 4, 1338.

ABDERHALDEN (E.), GIGON (A.) et LONDON (E. S.). La manière dont se comporte la d-alanine dans l'organisme du chien sous diverses conditions, 4, 1334.

ABDERHALDEN (E.), GIGON (A.) et STRAUSS (E.). Etudes sur les réserves en acides aminés chez diverses espèces animales, 4, 351.

ABDERHALDEN (E.) et GUGGENHEIM (M.). De l'action de la tyrosinase de *Russula delica*, dans certaines conditions, sur la tyrosine, sur les polypeptides à tyrosine et sur quelques autres combinaisons, 4, 1354.

ABDERHALDEN (E.) et HÄMELÄINEN (Y.). Les acides monoaminés de l'avénine, 4, 622.

ABDERHALDEN (E.) et KEMPE (M.). Contribution à l'étude du tryptophane et de quelques dérivés de ce corps, 4, 323. — Recherches comparatives sur la teneur en tyrosine, glycocolle et ac. glutamique, des

(1) La table de l'année 1908 est destinée à être reliée à la fin du tome IV.

- œufs fécondes pris à des degrés divers de leur développement, **4**, 1343 — Synthèses des polypeptides dérivés du tryptophane, **4**, 1513.
- ABDERHALDEN (E.) et KELLER (A. H.). L'emploi de polypeptides optiquement actifs pour l'essai de l'activité des diastases protéolytiques, **4**, 350. — Nouv. contrib. à la connaissance de la marche du dédoublement diastatique des polypeptides dans div. conditions, **4**, 1355, 1413.
- ABDERHALDEN (E.), KÖRSEY (K. von) et LONDON (E. S.). Nouvelles recherches sur la digestion normale des protéiques dans le tube digestif du chien, **4**, 1336.
- ABDERHALDEN (E.) et LESTER (S. Mc.). Sur la manière dont se comportent qqs polypeptides vis-à-vis du plasma du sang de bœuf, **4**, 1441.
- ABDERHALDEN (E.) et LONDON (E. S.). Nouv. expériences chez un chien à fistule d'Eck, relativement à l'utilisation, par l'organisme, d'albumine profondément simplifiée, **4**, 1351.
- ABDERHALDEN (E.), LONDON (E. S.) et OPPLER (B.). Nouvelles recherches sur la digestion normale des matières albuminoïdes dans le tube digestif du chien, **4**, 1444.
- ABDERHALDEN (E.), LONDON (E. S.) et VEGTLIN (C.). Dégradation du diglycolyl-glycocolle et de la base du biuret dans le tube digestif du chien, **4**, 1341.
- ABDERHALDEN (E.) et LUSSANA (F.). Nouvelles rech. sur la dégradation des polypeptides par les sucs d'expression de tissus et d'organes, **4**, 1441.
- ABDERHALDEN (E.) et MANWARING (W. H.). Sur le dédoublement de quelques polypeptides par les globules rouges et les plaquettes sanguines du sang de bœuf, **4**, 1441.
- ABDERHALDEN (E.) et MICHAELIS (M.). La marche du dédoublement diastatique des polypeptides, **4**, 374.
- ABDERHALDEN (E.) et OPPLER (B.). Nouv. contrib. à la question de l'utilisation, dans l'organisme du chien, des produits d'une décomposition profonde de l'albumine, **4**, 347. — Sur la manière dont se comportent quelques polypeptides vis-à-vis du plasma et du sérum de cheval, **4**, 1339.
- ABDERHALDEN (E.) et PRIHRAM (H.). Les acides monoaminés de l'albumine du lait de vache, **4**, 351.
- ABDERHALDEN (E.) et PRYM (O.). Etudes sur l'autolyse du foie, **4**, 1311.
- ABDERHALDEN (E.), PRYM (O.) et LONDON (E.). Sur les conditions de ré-
- sorption des ac. aminés introduits dans le tube digestif, **4**, 1341.
- ABDERHALDEN (E.) et RILLIET (A.). Sur le dédoublement de quelques polypeptides par le suc d'expression de *Psalliota campestris* (champignons), **4**, 1412.
- ABDERHALDEN (E.) et RONA (P.). Nouv. contrib. à la question de l'utilisation par l'organisme des matières protéiques profondément dédoublées, **4**, 623. — Sur la manière dont se comportent le sérum sanguin et l'urine vis-à-vis de la glycocolyl-l-tyrosine dans certaines conditions, **4**, 1340.
- ABDERHALDEN (E.) et SARAKI (T.). Les ac. monoaminés de la « syntonine » de la viande de bœuf, **4**, 353.
- ABDERHALDEN (E.) et SCHITTENHELM (A.). Etudes sur la décomp. d'acides aminés racémiques dans l'organisme du chien sous diverses conditions, **4**, 351.
- ABDERHALDEN (E.) et VEGTLIN (C.). Etudes sur la dégradation de la caséine par le suc pancréatique, **4**, 1340.
- ABDERHALDEN (E.) et VOITINOVICI (A.). Hydrolyse de la kératine de la corne et de la laine, **4**, 374. — Nouv. contributions à l'étude de la composition des mat. protéiques, **4**, 374.
- ABEGG (R.). Manuel de chimie minérale, **3**, 462.
- Voy. MUELLER (P.).
- ABEGG (R.), et AUERBACH (Fr.). Handbuch der anorganischen chemie, **3**, 1175.
- ABEL (E.). Cinétique et catalyse de la réact. hyposulfite-peroxyde d'hydrogène, **4**, 1105. — Sur un cas particulièrement simple de réact. progressive, **4**, 1282. — Théorie des forces électromotrices dans les systèmes à plusieurs phases et dans les systèmes non aqueux à une seule phase, **4**, 1295.
- ABELMANN (P.). Act. des dér. organomagnésiens sur l'alcl. tiglique, **4**, 1203.
- ACH (L.) et STEINBOCK (H.). Sur un produit intermédiaire dans la form. de l'apomorphine, **4**, 1270.
- ACHELIS (W.) et KUTSCHER (Fr.). La recherche des bases organiques dans l'urine, **4**, 370.
- ACKERMANN (D.). Note sur la putrescine, **4**, 1315. — Contrib. à la chimie de la putréfaction, **4**, 1350.
- ACREE (S. F.). Sur quelques dér. de la semicarbazide, **4**, 779. — Sur les sels composés tautomères, **4**, 825. — Sur la constit. du phénylurazol; contrib. à l'ét. de la tautométrie, **4**, 826. — Sur une réact. colorée des

- protéides avec la formaldéhyde, 4, 879.
- ACREE (S. F.) et BRUNEL (R. F.). Nouv. méth. pour la prépar. des sol. titrées, 4, 829.
- ACREE (S.) et JOHNSON (J. M.). Sur la catalyse, 4, 746, 781.
- ACREE (S. F.), JOHNSON (J. M.) et NORDLINGER (S.). Sur la bromuration, 4, 1132.
- ACREE (S. F.) et NORDLINGER (S.). Sur l'hydrolyse des amides par les acides, 4, 776.
- ACREE (S. F.) et SYME (W. A.). Quelques constituants du poison du sumac, 4, 845.
- ADAM (D. J.). Voy. WELLS (R. C.).
- ADAMS (G. O.). Voy. CLARKE (H. W.).
- ADAMS (G. O.) et KIMBALL (A. W.). Etudes sur l'applic. directe de la méth. Nessler aux distillats de la méth. Kjeldahl, 4, 1533.
- ADAN (R.). Sur le dos. des nitrates par la méth. de Busch, 3, 346.
- AHRENS (F. B.). Sur les octanes des huiles du goudron de houille, 4, 221.
- AHRENS (F. B.) et LUTHER (A.). Sur l'o- et le p-nitro- α -méthyl- α -stilbazol, 4, 507.
- ALBAHARY (J. M.). Analyse complète du fruit du *Lycopersicum esculentum* ou tomate, 3, 48. — Méth. d'analyse complète des matières végétales, 3, 1005.
- ALLEMAN (G.). Voy. SHERWOOD (L. T.).
- ALLEN (E. T.). Voy. DAY (A. L.).
- ALLEN (T. B.). Voy. LANG (W. R.).
- ALOY et RABAUT. Rech. sur la tyrosine, 3, 84, 391.
- ALPERS (L. K.). Recherches sur les constituants des feuilles de *Carpinus Betulus*, 4, 1638.
- ALWAY (F. J.). Etude sur le sol du Nord des Etats-Unis, 4, 876. — Etude sur le sol de la troisième steppe, 4, 876.
- Voy. GORTNER (A.).
- ALWAY (F. J.) et DOLE (Mac. G. R.). Sur la distrib. des carbonates dans la deuxième steppe, 4, 877.
- ALWAY (F. J.) et GORTNER (R. A.). Examen des farines blanches, 4, 734. — Condens. des trois nitranilines avec la p-nitroso-benzaldéhyde, 4, 781.
- ALWAY (F. J.) et PINCKNEY (R. M.). Act. du peroxyde d'azote sur la farine de blé, 4, 1467.
- AMBERGER (C.). Voy. PAAL (C.).
- AMESDER (F.). Sur l'« alcool cétylique » de la graisse des kystes dermoïdes, 4, 299.
- ANDERS (G.). Voy. HERZ (W.).
- ANDERSEN (N.). Voy. PELET-JOLIVET (L.).
- ANDREASCH (R.). Sur les ac. rhodaniques substitués et leurs prod. de condens. avec les ald., 4, 261.
- ANDREWS (A. E.). Un régulateur de vide automatique, 4, 736. — Sép. quantitative directe des chlorures et des bromures, 4, 334.
- ANDREWS (L. W.) et CARLTON (H. A.). Courbe des dens. des mél. de brome et de chlore, 4, 470.
- ANS (J. d'). Contrib. à l'ét. des sulfates acides. Sulfate ac. mixte de sodium et de calcium, 4, 202. — Sur la syngénite ammoniacale, 4, 974. — Sulfates neutres triples de calcium, 4, 1398. — Sur un sulfate de césium et de calcium, 4, 1398.
- ANS (J. d') et ZEH (W.). Sur des sulfates de rubidium et de calcium, 4, 836.
- ANSCHUTZ (A.). Voy. MEYER (R. J.). — Voy. TRAUTZ (M.).
- ANSCHUTZ (R.). Sur les dér. de l'ac. mésoconique, 4, 1047. — Sur les éthers et les amides de l'ac. phénylsuccinique, 4, 1050.
- ANGELMO (O.). Produits de réduct. des bases de Schiff, 4, 1222. — Isomérisation dans les bases de Schiff, 4, 1496.
- ANTONAZ (A.). Voy. ROMDE (G.).
- APITZSCH (H.). Sur la réduction des cétones au moyen de la sol. alcoolique et chlorhydrique de chlorure stanneux. Rectif., 4, 446.
- APPENZELLER (E.). Voy. SACHS (F.).
- ARBOUSOT (A. E.). Sur la structure de l'ac. phosphoreux et de ses dér., 4, 848, 973, 1176.
- ARCHBUTT (S. L.). Voy. GEMMELL (W.).
- ARCHIBALD (E. H.). Conductibilité électrique de solutions d'alcools dans l'ac. bromhydrique, 4, 469. — Conductibilité électrique des sol. d'acides organiques dans les ac. chlorhydrique et bromhydrique, 4, 646.
- Voy. INTOSH (D. Mc).
- Voy. STEELE (B. D.).
- ARCHIBALD (E. H.), WILCOX (W. G.) et BUCKLEY (B. G.). Etude de la solub. du chloroplatinate de potassium, 4, 1309.
- ARGIRIS (A.). Contrib. à l'étude de la névrokératine, 4, 1351.
- ARINKIN (M.). De l'influence de qqs acides minéraux et organiques sur l'autolyse du foie, 4, 1337.
- ARNDT (K.). La dissociation électrolytique des sels fondus, 4, 645.
- ARNDT (K.) et WILLNER (K.). Troubles anodiques dans l'électrolyse des corps fondus, 4, 645.
- ARNOLD (H. B.). Voy. HOUBEN (J.).
- ARON (H.) et FRÈSE (K.). L'utilisation des div. formes de la chaux alimen-

- taire en vue de sa fixation chez l'animal en voie de croissance, 4, 1451.
- ARON (H.) et KLEMPIN (P.). Etudes sur les diastases protéolytiques de quelques aliments végétaux, 4, 1451.
- ARON (H.) et MUELLER (F.). Sur l'absorption de la lumière par le pigment sanguin, 4, 46.
- ARON (H.) et SEBAUER (R.). Recherches sur la signif. des sels de chaux pour l'organisme en croissance, 4, 1373.
- ARZIBACHEFF (B.). Voy. ZÉLINSKY (N.).
- ASCHAN (O.). Sur l'essence de térébenthine finlandaise, 4, 63. — Sur deux nouv. terpènes, 4, 172.
- ASCOLI et IZAR (G.). Influence de colloïdes minér. sur l'autolyse, 4, 1369. — Modif. de l'autolyse par des colloïdes min., 4, 1584.
- ASLEBEN (P.). Voy. SACHS (F.).
- ASTRE (C.). Rech. et dos. des ac. minéraux libres dans les vins, 3, 887, 928.
- ASTRIET et EULER (H.). Réactions diastasiques dans le suc d'expression de plantules grasses, 4, 348.
- ASTRUC et BRENTA. Sels de pipérazine, 3, 55. — Les phosphates et arséniaux de pipérazine, 3, 963.
- ASTRUC (H.) et MAHOUX (J.). Recherches sur l'ac. tartrique libre naturel et sur l'ac. tartrique ajouté dans les vins naturels, 3, 840.
- ATEN (A. H. W.). Recherches sur le système : Soufre-chlore, 4, 390. — Remarques sur la solub. de $HgCl^2$ dans l'acétate d'éthyle et l'acétone, 4, 430. — Les phénomènes de fusion et de sép. dans le système iodeure de méthyle-pyridine, 4, 456.
- ATKINSON (E. F. J.) et THORPE (J. F.). Format. et réactions des composés iminés. Format. des dér. méthylés de la naphtylènediamine-1.3 à partir des trois tolylacétonitriles, 4, 928.
- AUBOUY (P.). Phosphate et arséniate d'antipyrine, 3, 389.
- AUCHÉ (A.). Sur la rech. des pigments biliaires, 3, 800. — Sur un spectre caractéristique des pigments biliaires, 3, 846.
- AUERDACH. Voy. ADEGG (R.).
- AUER VON WELSBACH (C.). Remarque sur l'emploi du spectre d'étincelle, 4, 753.
- AUFHAUSER. L'eau d'alimentation des chaudières et sa purification, 4, 627.
- AUGER (V.). Combinaisons formées par le soufre avec div. iodures minéraux et organiques, 3, 404. — Sur la prépar. des cyanures de méthyle et d'éthyle, 3, 524. — Sur l'eau fluoréformée, 3, 755, 1155. — Sur les dér. trihalogénés mixtes du méthane, 3, 1179.
- AULD (S. J. M.). Dér. mercuriques des pseudo-acides contenant le groupe $CO-NH$, 4, 81.
- Voy. HENRY (T. A.).
- AUSTIN (P. C.). Voy. SENIER (A.).
- AUTENRIETH (W.) et GEYER (A.). Sur la réact. entre les phénols et le pentachlorure de phosphore, 4, 1135.
- AUWERS (K.). Sur la transposition des quinone-phénylhydrazones en dér. oxy-azoïques, 4, 687. — Sur les dér. des alcoylidène-dihydrobenzènes, 4, 1072. — Sur les dér. acylés de l'amide salicylique et sur des combinaisons analogues, 4, 1503. — Contrib. à l'ét. de la synthèse des phénols-alcools par la réact. de Lederer-Manasse, 4, 1507.
- AUWERS (K.) et RIETZ (E.). Saponification des éthers des oxycétones aromatiques, 4, 492.
- AVERY (D.). La réduct. du chlorure d'or par le charbon de bois, 4, 1401.
- AVERY (S.). Blanchiment de la farine, 4, 633.
- AVERY (S.) et DOLÉ (G. R. M.). Action du cyanure de benzyle sodé sur l'éther cinnamique, 4, 1323.
- AVERY (S.) et UPSON (F. W.). Synth. de certains acides aromatiques, 4, 1324.

B

- BACH (A.). Act. de l'iode sur les peroxydases, 4, 1526. — Sur les peroxydases, 4, 1526. — Act. de l'hydroxylamine, de l'hydrazine et de l'ac. cyanhydrique sur la peroxydase, 4, 1527.
- BACON (R. F.) et FREER (P. C.). Action du sodium sur l'acétone, 4, 776.
- BADER (W.). Voy. ULLMANN (F.).
- BAER (J.) et BLUM (L.). De l'action de diverses substances chimiques sur l'excrétion du sucre et sur l'acidose, 4, 362, 1362.
- BAEYER (A. V.). Recherches sur les dér. du triphénylcarbinol, 4, 1066. — Dibenzylidène-acétone et triphénylméthane, 4, 1422.
- BAILEY (E. M.). Voy. WINTON (A. L.).
- BAILEY (J. R.) et KNOX (L.). Composés diazo-aminés dérivant des ac. semicarbaziniques. Manière d'être chimique des dér. de l'ac. carbonamido-azo-isobutyrique, 4, 483.
- BAIN (Mac. J. W.). Formule d'absorption, 4, 881.
- BAIN (A. W.). Voy. SMILES (S.).

- BAKER (F.). La structure des sels de carbonium, **4**, 922.
- BAKER (F.) et BALLY (E. C. C.). La relation entre le spectre d'absorption et la constitution chimique. Pyridine et plusieurs de ses dér., **4**, 411.
- BAKER (H. B.) et BAKER (M.). Anhydride azoteux gazeux, **4**, 968.
- BAKER (H. B.) et BENNETT (A. H.). Le poids atomique du tellure, **4**, 968.
- BAKER (M.). Voy. BAKER (H. B.).
- BAKKER (G.). La pression dans la couche capillaire, parallèlement à sa surface, **4**, 1292.
- BALY (E. C. C.). Voy. BAKER (F.).
- BALY (E. C. C.) et DESCH (C. H.). Relations entre les spectres d'absorption ultraviolets et les phénomènes physico-chimiques, **4**, 412.
- BALY (E. C. C.), TUCK (W. B.), MANSDEN (E. G.) et GAZDAR (M.). Relation entre le spectre d'absorption et la constitution chim. Les phénylhydrazones et les osazones des α -dicétones, **4**, 917.
- BAMBERGER (E.). Sur un nouv. produit de réduction de l'ald. *o*-nitrobenzoïque, **4**, 333. — Sur les transpositions moléculaires dans la série des acylhydroxylamines et des quinoles, **4**, 677. — Act. de l'ac. sulfurique en solutions méthylique et éthylique sur la *m*-xylylhydroxylamine asym., **4**, 678, 679. — Sur les transpositions molécul. de l'éther éthylique du diméthyl-2.4-quinol, **4**, 683.
- BAMBERGER (E.) et BRUN (J.). Action de l'ac. sulfurique en sol. alcoolique sur le diméthyl-2.4-quinol, **4**, 682.
- BAMBERGER (E.) et FREI (J.). Action des alcools de la série grasse sur le diméthyl-2.4-quinol en prés. de l'ac. sulfurique concentré, **4**, 681.
- BAMBERGER (E.) et KRAUS (E.). Act. des alcalis sur le tribromodiazobenzène, **4**, 306.
- BAMBERGER (E.) et REBER (E.). Action de la phénylhydrazine sur le diméthyl-2.4-quinol, **4**, 589.
- BAMBERGER (E.) et RUDOLF (L.). Influence de certains groupements substitués sur l'oxydat. des amines aromatiques tertiaires en oxydes d'amines, **4**, 305. — Addition à une précédente communic., **4**, 579. — Action de l'hydroxylamine sur le diméthyl-2.4-quinol et ses éthers, **4**, 587.
- BAMBERGER (E.) et WILDI (S.). Sur l'oxyd. des amino-indazols et sur un mode de format. particulier du dichlorindazol, **4**, 327.
- BANCROFT (W. D.). La non-miscibilité et la loi des masses, **4**, 1105. —
- Problème de l'affinité chimique, **4**, 1105. — Relations entre les procédés de la galvanoplastie et l'analyse électrolytique, **4**, 1110. — Electrochimie de la lumière, **4**, 1297, 1473.
- BANG (J.). Sur l'ac. thymonucléique, **4**, 43. — Recherches sur la manière dont se comporte la diastase hépatique dans le diabète pancréatique, **4**, 358. — Pepsine et chymosine, **4**, 1355. — Sur les caractéristiques de l'ac. guanylique, **4**, 1361. — Sur la déterm. du sucre du sang, **4**, 1390.
- BANG (J.), LJUNGBAHL (M.) et BOHM (V.). Recherches sur les mouvements du glycogène dans le foie du lapin, **4**, 360, 361, 358.
- BAR (H.). Voy. KNOEVENAGEL (E.).
- BARBIER (P.). Analyse de la chlorophyllite du Vizézy, **3**, 724. — Sur un oxalate double de potassium et d'ammonium, **3**, 725. — Analyse du microcline des pegmatites de Mesvres, **3**, 821. — Analyse de la christianite du Simouso, **3**, 822.
- BARBIER (P.) et GRIGNARD (V.). Nouveau mode d'hydratation du pinène, **3**, 139. — Sur l'ac. terpane-dicarbonique-1.8 et sur une nouv. cétone bicyclique, **3**, 142.
- BARBIER (P.) et PROST (A.). Sur l'existence d'un feldspath sodique monoclinique, isomorphe de l'orthose, **3**, 894.
- BARBIER (P.) et SISLEY (P.). Synthèse de la phénosafraanine symétrique anilidée et phénylée, **4**, 148. — Prépar. de la phénosafraanine anilidée et phénylée symétrique, **3**, 185.
- BARDACH (B.). Une nouv. réact. de l'albumine, **4**, 1332.
- BARGER (G.) et DEELE (H. H.). Les alcaloïdes du seigle ergoté, **4**, 1648.
- BARKER (T. V.). Note sur les iodates et periodates des métaux alcalins, **4**, 965.
- BARKOW (C.). Voy. ERLENMEYER (E.).
- BARLOW (W.). Voy. POPE (W. J.).
- BARLOW (W.) et POPE (W. J.). Les relations entre la forme cristalline et la constitution chim. des substances minérales simples, **4**, 394.
- BARNWATER (F.). Sur la conductibilité des mél. d'électrolytes, **4**, 1291.
- BARNES (H. T.). Mesure de la température dans les essais industriels, **4**, 1458. — Voy. PARSONS.
- BARNES (H. T.) et SHEARER (G. W.). Pile à peroxyde d'hydrogène, **4**, 1110.

- BARRAL (E.). Dos. des mat. albuminoïdes dans le lait de femme, **3**, 186. — Précis d'analyse chim. biologique générale, **3**, 223. — Présence dans l'urine de carbonate de calcium cristallisé, **3**, 763.
- BARRATT. Vitesse de réact. entre l'opsonine et les globules rouges, **4**, 1025.
- BARRETT (E.) et LAPWORTH (A.). L'infl. des ac. et des alcalis sur la vitesse de form. de l'acétoxime, **4**, 990.
- BARROWCLIFF (M.). Les constituants de l'huile essentielle d'« American Penny royal », **4**, 174.
- BARROWCLIFF (M.) et TUTIN (F.). Et. chim. de la racine et des feuilles du *Morinda longiflora*, **4**, 1009.
- BARTHE (L.). Action de l'ac. sulfosalicylique sur le borax, **3**, 1050.
- BARSCHALL (H.). Voy. HOFF (J. H. Van't).
- BARTAL (A. von). Sur le pouvoir radioactif du molybdate d'uranyle, **4**, 289. — Act. de l'oxychlorure de carbone sur les sels halogénés d'aluminium, **4**, 760, 1198. — Action de COCP sur l'iodeure d'Al, **4**, 1198.
- BARTELT (K.). Voy. SEMMLER (F. W.).
- BARTHET (G.) et BIERRY (H.). Sur la digestion des hexotrioses, **3**, 848.
- BARTHOLDI (P. M.). Sur les dér. d'imides d'acides bibasiques, **4**, 1502.
- BARTOW (E.) et LINDGREN (J. M.). Purification de l'eau, **4**, 627.
- BASCH (G.). Sur la manière dont se comporte la saïodine dans l'organisme, **4**, 1442.
- BASSETT (H. jun.). Etude sur les phosphates de chaux, **4**, 156.
- BATELLI (F.) et STERN (L.). Sur la prés. d'une anticatalase dans l'organisme animal, **4**, 1582.
- BATES (F.) et BLAKE (J. C.). Influence de l'acétate de plomb basique sur la rotation du sucrose en sol. aqueuse, **4**, 300.
- BAUBIGNY (H.). Sur la sép. du chlorure et de l'iodeure d'argent, **3**, 629, 1005. — Dos. des éléments halogènes dans les composés organiques chloro-bromés, **3**, 630, 1178. — Contrib. à l'ét. des phénomènes d'oxydat. produits par les ac. iodique et bromique, **3**, 767, 1178. — Recherches sur la solub. de l'iodeure d'argent dans l'ammoniaque, **3**, 772.
- BAUDET (L.). Filtres à sable non submergés, **3**, 713.
- BAUDISCH (O.). Voy. BREINL (F.).
- BAUER (E.). Sur la constante de dissociation des ac. faibles, **4**, 1285. — Voy. HALLER (A.).
- BAUER (F.). Sur la constit. de l'inosique et du pentose musculaire, **4**, 1347.
- BAUER (H.). Sur l'amino-3 et l'oxy-diéthylphthalide. — Recherches sur les phthalides dialcylées, **4**, 1144. — Voy. WIELAND (H.).
- BAUER (H.) et MOSEH (H.). Sur la nature de la double liaison du carbone. Add. de brome, **4**, 242.
- BAUER (H.). Une méth. expéditive pour la rech. du galactose et du lactose dans l'urine, **4**, 341. — Rectification, **4**, 1162. — Sur les iminichlorures de l'ac. oxalique, **4**, 1113.
- BAUMANN (L.). Voy. ABDEKHALDEN (E.).
- BAUMERT. Sur la méth. de combustion simplifiée de Dennstedt, **4**, 1020.
- BAXTER (G. P.). App. spectroscopique modifié, **4**, 1661.
- BAXTER (G. P.) et BRINK (F. X.). Poids spécifique des iodures alcalins et alcalino-terreux, **4**, 1114.
- BAXTER (G. P.) et DAUDT (H. W.). Entraînement des oxalates solubles par les oxalates des terres rares, **4**, 1302.
- BAXTER (G. P.), HICKEY (C. H.) et HOLMES (W. C.). Tension de vapeur de l'iode, **4**, 253.
- BAXTER (G. P.) et WILSON (J. H.). Revision du poids atom. du plomb: analyse du chlorure de plomb, **4**, 1116.
- BAY (I.). Dos. du sulfure de carbone dans les benzols, **3**, 527. — Sur un nouv. procédé de dos. de la vapeur de mercure dans l'air, **3**, 1104. — Sur un nouv. procédé de dos. du soufre, **3**, 1005.
- BAYER (G.). Recherches sur l'hémolyse biliaire, **4**, 1450.
- BEADLE (C.) et STEVENS (H. P.). La nature des zones non absorbantes produites par les taches d'encre sur le papier buvard, **4**, 632. — Diminution de longueur des fibres de coton et de lin pendant la prép. des prod. pour les manufactures de papier, **4**, 633.
- BEANS (H. T.). Voy. METZGER (F. J.).
- BECCARD (E.). Voy. DIELS (O.).
- BECHHOLD (H.). Contrib. à l'étude de l'« antisepsie interne », **4**, 372. — Etude des colloïdes par la méth. de filtration, **4**, 1032.
- BECHHOLD (H.) et ZIGLER. Variations de la diffusion dans les gels, **4**, 1031.
- BECKER (C. J.) et HERZOG (R. O.). Contrib. à l'ét. du goût, **4**, 363.
- BECKER (V.). Voy. NIETZKI (R.).
- BECKMANN (E.). Déterm. ébullioscopiques dans le phosgène, le chlorure d'éthyle et l'anhydride sulfu-

- reux, **4**, 750. — Formules des sels mercuriels halogénés, du chlore cuivreux, du chlorure thalleux et des chlorures alcalins, **4**, 770. — Et. ébullioscopique des ac. aliphatiques à dens. de vapeur anormale, **4**, 1291. — Sur les lampes spectrales, **4**, 1864.
- BEDSON (P.). Paraffine provenant du puits de Ladysmith (houillères de Whitehaven), **4**, 632. — Note sur les constituants immédiats de la houille, **4**, 857.
- BÉHAL (A.) et TIFFENEAU (M.). Synthèses de phénols, et d'éthers de phénols à chaîne isoolylique (propénylique), **3**, 301. — Sur les éthers phénoliques à chaîne pseudoallylique (méthovinylique) — $C \begin{smallmatrix} \diagup CH^2 \\ \diagdown CH^2 \end{smallmatrix}$. Préparation, propriétés générales et nomenclature, **3**, 310. — Sur les éthers phénoliques à chaîne pseudoallylique — $C \begin{smallmatrix} \diagup CH^2 \\ \diagdown CH^2 \end{smallmatrix}$. Série ausique et homoanisique, **3**, 314. — Sur les éthers phénoliques à chaîne pseudoallylique — $C \begin{smallmatrix} \diagup CH^2 \\ \diagdown CH^2 \end{smallmatrix}$; série crésotinique; synth. du thymol, **3**, 729. — Sur les éthers phénoliques à chaîne pseudoallylique — $C \begin{smallmatrix} \diagup CH^2 \\ \diagdown CH^2 \end{smallmatrix}$. Séries vanillique, vératrique et pipéronylique, **3**, 732.
- BÉHAL (A.) et VALEUR (A.). Traité de chimie organique d'après les théories modernes, **3**, 1106.
- BEHRÉ (A.). Sur le développement du contrôle des matières alimentaires dans l'empire allemand, **4**, 1468.
- BEHREND (R.). Sur le glucose, **4**, 1041.
- BEHREND (R.) et HOEBEL (O.). Sur les dér. alcoylés du méthyluracile, **4**, 1083.
- BEHREND (R.) et OFFE (G.). Sur l'oxydat. des dér. de l'uracile, **4**, 1084.
- BÉLIAEF (N. T.). Sur un calcaire thermoluminescent, **4**, 1539.
- BELL (J. M.). Composition des phases solides dans les systèmes à quatre composants, **4**, 65. — Voy. CAMERON (F. K.).
- BELL (J. M.) et TABER (W. C.). Une syngénite ammoniacale supposée, **4**, 156. — Action de la chaux en excès sur les sol. de sulfate de cuivre, **4**, 769. — Solub. du gypse dans les solutions de sulfate de cuivre, **4**, 769. — Système à trois composants $CuO - SO^2 - H^2O$ à 25°, **4**, 1116.
- BELLARS (A. E.). Voy. MORRELL (R. S.).
- BELLOC (G.). Gaz occlus dans les aciers, **3**, 521.
- BENARY (E.). Une nouv. synth. de l'ac. tétroïque, **4**, 273.
- BENEDICENTI (A.). Sur un pigment urinaire vert, dérivé de l'indol, **4**, 1337.
- BENEDICT (F. G.) et FLECHTER (F. P.). Vitesse de combustion et pression développée dans la bombe calorimétrique, **4**, 468.
- BENFEY (A.). Sur des diastases protéolytiques de l'urine de nourrissons, **4**, 1583.
- BENGOUGH (G. D.) et HUDSON (O. F.). Le traitement thermique des alliages cuivre-zinc, **4**, 840. — Le traitement thermique du métal Muntz, **4**, 1450.
- BENNETT (A. H.). Voy. BAKER (H. B.).
- BENNETT (G.) et WILKINSON (C. D.). Analyse des matières tannantes, acidité des liqueurs de tannerie, **4**, 619.
- BENRATH (A.). Sur le changement de coloration des sol. de chlorures de cobalt et de cuivre, **4**, 195.
- BENSON (H. K.). Voy. LIVINGSTON (J.).
- BENT (L. N.). Voy. WALKER (W. H.).
- BENTHEIM. Triaminotriphénylcarbinols, **4**, 1069. — Voy. DIEHL.
- BENTLEY (W. H.), FRIEDL (A.) et WEIZMANN (C.). Dérivés de la naph-tacénequinone, **4**, 930.
- BENTLEY (W. H.), GARDNER (H. D.) et WEIZMANN (C.). Recherches sur les anthraquinones et les phthaléines, **4**, 931.
- BENZ (M.). Voy. WILLSTÄETTER (R.).
- BERBLINGER (H.). Voy. SCHOLL (R.).
- BERGAU (W.). Actions du chlore sur l'ac. acétylène-dicarbonique, du chlore et du brome sur l'acétylène-dicarbonat de Na, **4**, 661. — Ac. tribromosuccinique, **4**, 662.
- BERGELL (F.). Sur de nouvelles combinaisons avec l'ammoniaque, **4**, 302.
- BERGELL (F.) et FEIGL (J.). Sur de nouvelles combinaisons d'acides aminés et d'ammoniaque, **4**, 1319, 1405.
- BERGER (E.). Prép. et propr. de l'oxybromure de phosphore, **3**, 228, 721.
- BERGER (H.). Voy. ERNEST (A.).
- BERGHOLZ (R.). Voy. SCHERNERT (A.).
- BERGHEIL (C.) et BRIGGS (H. V.). Dos. de l'indigotine dans les plantes à indigo, **4**, 614.
- BERKHOLD (O.). Voy. KÜHLING (O.).
- BERL (E.). Voy. LUNGE (G.).
- BERL (E.) et RITTNER (A.). De l'action du gaz carbonique sur les sulfures

- de sodium et de calcium, et de l'hydrogène sulfuré sur le carbonate de soude, **4**, 54.
- BERLIN (H.). Voy. TROEGER (J.).
- BERNHARD (H.). Éthers méthyliques de l'oxy-2 et de l'oxy-1-anthraquinone, de l'anthrappurpurine, de la purpurine et de la xanthopurpurine, **4**, 709.
- BERNHART (C.). Voy. KÖNIGS (W.).
- BERTHEIM (A.). Voy. EHRLICH (P.).
- BERTRAND (G.). Recherches sur la mélanogénèse : action de la tyrosinase sur divers corps voisins de la tyrosine, **3**, 335. — Sur le perséulose, **3**, 883.
- BERTRAND (G.) et BRUNEAU (P.). Sur la prép. et les caractères de la d-talite cristallisée, **3**, 495.
- BERTRAND (G.) et JAVILLIER (M.). Nouv. méthode de dos. du zinc, **3**, 2. — Sur une méth. de dos. de très petites quantités de zinc, **3**, 115.
- BERTRAND (G.) et ROSENBLATT (M.). Sur la façon dont agit sur la tyrosinase la tyrosine racémique, **3**, 394.
- BESCHKE (E.). Voy. BRAUN (J. von).
- BETTEL (W.). Une nouv. réaction colorée du molybdène, **4**, 609.
- BETTENDORF (A.). Recherches sur la sépar. des terres rares du groupe de l'yttrium, **4**, 1035.
- BETTS (A. G.) et SHERRY (R.). Expériences sur la fabrication des chlorates et hypochlorites électrolytiques, **4**, 378.
- BEVAN (J.). Voy. CROSS (C. F.).
- BEVERIDGE (H.). Voy. WALKER (J.).
- BEWAD (I.). Sur l'action du zinc-éthyle sur le chlorure de nitrosyle, **4**, 1210. — Sur l'action des iodures d'alcoylzinc et d'alcoylmagnésium sur les éthers nitreux et les nitro-paraffines, **4**, 1316.
- BEZOLD (H. von). Voy. STOCK (A.).
- BIEBER (A.). L'éther diéthylique de l'ac. méthyl-1-cyclohexanone-3-carbonique-4-acétique-4, **4**, 708.
- BIENEFELD (B.). Sur la manière dont se comporte le lait de la femme vis-à-vis de la présure et des acides, **4**, 1370.
- BIERRY (H.). Voy. BARTHET (G.).
- BIERRY (H.) et GJAJA (J.). Sur le doublement diastatique du lactose, du maltose et de leurs dér., **3**, 848.
- BIERRY (H.) et RANC (A.). Sur une réact. de la biliburine, **3**, 350.
- BIFFI (U.) et GALLI (P.). Recherches sur le sang et sur les urines des nouveau-nés et des nourrissons, **3**, 174.
- BIGELOW (S. L.). Perméabilité du collodion, de la peau des batteurs d'or, du parchemin et de la porcelaine, **4**, 902.
- BIGELOW (S. L.) et GEMBERLING (A.). Membranes de collodion, **4**, 747.
- BIGELOW (W. D.) et GORE (H. C.). Maturité des oranges, **4**, 626.
- BILLY (M.). App. à purifier ou à absorber les gaz, **3**, 758.
- BILTZ (H.). Sur le diphenylimidazole et sur le diphenyl- α -chlorimidazole, **4**, 29. — Contrib. à l'ét. des glycolones, **4**, 1519. — Contrib. à l'ét. des diurétiques, **4**, 1523.
- BILTZ (H.) et GONDER (L.). Sur le sulfure de niobium, **4**, 899.
- BILTZ (H.) et HERMS (P.). Sels de l'acide cuivre-tétrathiohydrique, **4**, 92.
- BILTZ (W.). Nouv. réaction pour la rech. de traces d'humidité, **4**, 351. — Quelques recherches sur la determ. ultramicroscopique des solubilités, **4**, 1032. — Notice sur les travaux de M. H. C. Jones sur les hydrates en sol. aqueuse, **4**, 1281.
- BILTZ (W.) et ZIMMERMANN (F.). Action du nitrate d'argent et du nitrate mercurique sur quelques oxydes métalliques hydratés, **4**, 979.
- BINGHAM (E. C.). Sur la solubilité, **4**, 744.
- Voy. JONES (H. C.).
- BINZ (A.) et MARX (T.). Sur les hydrosulfites, **4**, 585. — Sur les cuves d'indigo au sulfate ferreux, **4**, 960.
- BISTRZYCKI (A.) et MAURON (L.). Anomalies dans la condens. de l'ac. benzilique avec les homologues du benzène, **4**, 866. — Décomposition des ac. triméthylacétique et phényldiméthylacétique avec format d'oxyde de carbone, **4**, 1137.
- BJERRUM (N.). Sur le bromure dichlorobromique et le chlorure dibromochromique, **4**, 899. — Sur les produits de déshydratation du chlorure dichlorochromique, **4**, 899.
- BLACH (L.). Voy. KNÖVENAGEL (E.).
- BLACK (O. F.). Voy. SANGER (C. R.).
- BLACKMAN (P.). Nouvel appareil pour la détermination des poids moléculaires, **4**, 748. — Une nouv. méthode pour déterminer les densités de vapeurs, **4**, 883.
- BLAISE (E. E.) et GAULT (H.). Sur l'ac. α -ceto-glutarique, **3**, 806.
- BLAISE (E. E.) et HERMAN (I.). Sur la méthovinyli-isopropylcétone, **3**, 476.
- BLAISE (E. E.) et KÖHLER. Recherches sur les dicétones et les acides cétoniques, **3**, 475. — Cyclisation des α -dicétones et des ac. α -cétoniques, **3**, 803.
- BLAISE (E. E.) et MAIRE (M.). Sur les alcoyl-vinylcétone et les cétones- β -chloréthylées correspondantes, **3**,

215. — Synthèses au moyen des cétones β -chloréthylées et vinylées, **3**, 413, 421. — Fixation des amines sur la double liaison des cétones vinylées, **3**, 543. — Fixation des amines phénoliques sur les cétones vinylées, alcoyl-4-quinoléines, **3**, 658. — Sur les alcoyl-4-quinoléines. Mécanisme des réactions de Skraup et de Doebner et Miller, **3**, 667.
- BLAKE (S. A.). Voy. HORN (D. W.).
- BLAKES (J. C.). Voy. BATES (F.).
- BLANC (G.). Synthèses d'acides bibasiques, **3**, 286, 292. — Sur une nouv. méthode de cyclisation des ac. adipiques et piméliques, **3**, 778. — Sur qqs nouvelles cétones cycliques, **3**, 780. — Synthèse de la camphénylone, **3**, 1157.
- Voy. BOUVEAULT (L.).
- BLANK (F. C.). Voy. TINGLE (J. B.).
- BLANK (P.). Voy. FISCHER (E.).
- BLANKSMA (J. J.). Nitration du *m*-dibromo et du *m*-dichloronitrobenzène symétrique, **3**, 608. — Bromuration et nitration de phénols métabasés, **3**, 796. — Sur le trinitro-2.3.4 phénol et quelques-uns de ses dér., **3**, 797.
- Voy. EKENSTEIN (W. A. von).
- BLASDALE (W. C.). Huile essentielle du *Thuya plicata*, **4**, 501.
- BLOCH (B.). L'origine de l'ac. urique du sang dans la goutte, **4**, 355.
- Voy. ABDERHALDEN (E.).
- BLOOV (W. R.). Analyse des argiles; examen du résidu après volatilisation de la silice par les ac. fluorhydrique et sulfurique, **4**, 829.
- BLOXAM (W. P.). Voy. PERKIN (A. G.).
- BLOXHAM. Voy. GAUNT.
- BLUM (L.). De l'influence de l'o-tyrosine sur l'excrétion d'ac. homogénisique chez l'alcaptonurique, **4**, 1363.
- Voy. BAER (J.).
- BLUME (G.). Voy. BUSCH (M.).
- BLUMENTHAL (F.) et HERSCHMANN (F.). Intoxication par l'atoxyle et par l'aniline, **4**, 1581.
- BLUMENTHAL (F.) et JACOBY (E.). Sur le chimisme de l'intoxication par le crésol, **4**, 1367.
- BLUMENTHAL (H.). Voy. FISCHER (E.).
- BLUMENTHAL (R.). Voy. KOPPEL (J.).
- Bocchi (O.). Sur l'urochrome, **4**, 1361.
- BODE (K.). Voy. SEMMLER (F. W.).
- BODENSTEIN (M.). Voy. STOCK (A.).
- BODENSTEIN (M.) et LIND (S. C.). Viatesse de formation de l'ac. bromhydrique à partir des éléments, **4**, 1283.
- BODMER (E.). Voy. GRANDMOUGIN (E.).
- BODROUX (F.) et TABOURY (F.). Action du carbure de calcium sur quelques acétones, **3**, 804, 829.
- BODECKER (F.). Voy. WALLACK (O.).
- BÖDTKER (E.). Sur un nouv. effet catalytique du chlorure d'aluminium, **3**, 726.
- BÖHM (R.). Sur la conductibilité électrique de qqs carbures et leur emploi dans les lampes à incandescence, **4**, 62.
- BØKE (E.). Voy. RINNE (F.).
- BØKE (H. E.). Sur un abaissement anormal de la température dans les cristaux mixtes, **4**, 1292.
- BÖKMANN (G.). Voy. SAND (J.).
- BÖSEKEN (J.). Sur le point de solidification et la densité du phosphore blanc, **4**, 201. — Notice sur la tétraméthyl-2.4.2'-benzophénone, **4**, 263. — Sur la condens. des dér. dihalogénés du benzène avec les chlorures d'acétyle et de benzoyle sous l'influence du chlorure d'aluminium. Contrib. à la connaissance de la réact. de Friedel et Crafts, **3**, 607. — Sur la substit. successive des atomes de chlore du tétrachlorure de carbone par des groupes aromatiques. Contrib. à la connaissance de la réact. de Friedel et Crafts, **3**, 607.
- BÖTTCHEN (K.). Voy. ZINCKE (T.).
- BÖTTGER (W.). Recherches sur la solub. des substances peu solubles: solub. du chlorure, du bromure et du sulfocyanate d'argent à 100°, **4**, 1308.
- BOGDAN (P.). Sur la polymérisation des liquides, **4**, 1282.
- BOGERT (M. T.) et KLABER (W.). Recherches sur les quinazolones; nitro-7-méthyl-2-quinazolones-4 à partir du nitro-4-acétanthranile, **4**, 1330.
- BOGERT (M. T.) et SELL (H. A.). Recherches sur les quinazolines; sur les dialcoyl-2.3-quinazolones-4 et les produits obtenus en alcoylant les alcoyl-2-quinazolones-4 (alcoyl-2-oxy-quinazolines-4), **4**, 519. — Recherches sur les quinazolines; synthèses des naphtotétrazines-1.3.6.8 à partir de l'acide paradiaminotétréptalique et de certains de ses dér., **4**, 520.
- BOGERT (M. T.), WIGGIN (J. D.) et SINCLAIR (J. E.). Recherches sur les quinazolines: synth. d'ac. quinazolin-carboniques à partir de l'acide amino-4-isophtalique et de l'ac. aminotétréptalique, **4**, 323.
- BOGOUSKY (I.). Sur le dibenzyl-naphtalène, **4**, 1559.
- BOHM (V.). Voy. BANG (I.).
- BOHRMANN (L.). Voy. STEINKOPF (W.).
- BOLDYREFF (W.). La lipase du suc intestinal et ses caractéristiques, **4**, 44.

- BOLLAND.** Sur la réact. du gaiac dans les rech. du sang, **4**, 958.
- BOLLENBACH.** Dos. volumétrique du plomb, **4**, 954. — Sur l'action de l'hydrate d'hydrazine sur l'ac. dinitrobenzoïque-2,4, **4**, 1212.
- BONDI (S.).** Synthèse de l'ac. salicylurique, **4**, 314. — Contrib. à la chimie de la bile. Sur la force de l'ac. glycocholique, **4**, 1333.
- BONE (W. A.) et WHEELER (R. V.).** Une forme correcte d'un appareil à analyse de gaz pour les essais commerciaux ou industriels, **4**, 735.
- BONOË (W. v.).** Voy. RASSOW (R.).
- BORDAS (F.).** Recherche de l'hélium dans les minerais contenant de l'urane, **3**, 1176.
- BORCHARDT (L.).** Sur le mode d'assimilation des élastines albumoses, **4**, 356. — Sur la lévulosurie diabétique et sur la rech. qualitative du lévulose dans l'urine, **4**, 1454.
- BORCHARDT (L.). et LANGE (F.).** De l'influence des ac. aminés sur l'excrétion des corps acétoniques, **4**, 49.
- BOREL (H.).** Voy. KAUFER (F.).
- BORGSMANN (J.).** Voy. FAWORSKY (A.).
- BORNWATER (J. T.).** L'heptylate mercurique, **3**, 560. — Sur qq. dér. de l'ac. undécylénique, **3**, 569.
- BORROWMAN (G.).** Essai des minerais de tellure, **4**, 1532.
- BORSCHÉ (W.).** Prép. d' α -dicétones à partir d' α -cétoaldoximes; nouv. synthèse à l'aide des combinaisons diazoïques, **4**, 243. — Sur la méthyl-4-oxy-6-coumarine et l'ac. β -quinoylcrotonique, **4**, 1511.
- BORSCHÉ (W.) et LANGE (W.).** Sur qq. nouvelles combinaisons alicycliques renfermant du soufre, **4**, 21.
- BORSCHÉ (W.) et RECLAIRE (A.).** Sur les combinaisons *p*-amino-azoïques, aliphatiques et aromatiques, **4**, 481.
- BOSWELL (M. C.).** Recherche des α et β -naphthoquinones, des ac. phtalonique et phtalique, **4**, 338.
- BOUDOUARD (O.).** Recherches sur les gaz contenus dans les métaux, **3**, 183, 217.
- BOUGAULT.** Act. de l'ac. hypoiodeux sur les comp. éthylnéniques, **3**, 182. — Dos. et sép. de l'ac. salicylique, **3**, 851. — Prép. des anh. mixtes aromatiques de l'ac. benzoylacrylique, **3**, 882. — Etude comparative de la déshydratation des ac. atrolactique et *p*-méthoxyatrolactique. Acides *p*-méthoxyatropique et di-*p*-méthoxyatropique, **3**, 1031. — Sur l'ac. benzoylacrylique, **3**, 1155.
- BOULEZ.** Sur l'hydratation des terpènes, **3**, 565.
- BOURDIER (L.).** Sur la verbénaline, glucoside nouveau retiré de la verveine (*verbena officinalis*), **3**, 173.
- BOURQUELOT (E.) et HÉMISSY (H.).** Relation de la sambunigrine avec les autres glucosides cyanhydriques isomères, **3**, 222. — Sur l'arbutine et quelques-uns de ses dér., considérés au point de vue de leur pouvoir rotatoire et de leur dédoublement par l'émulsine, **3**, 1182.
- BOUVEAULT (L.).** Prépar. des ald. par catalyse des alc. primaires, **3**, 50. — Prépar. des hydrocarbures éthylnéniques, **3**, 117. — Sur la transf. des alcools primaires en ald. et hydrogène, **3**, 119.
- BOUVEAULT (L.) et BLANC (G.).** Constitution de la camphénylone, **3**, 1156.
- BOUVEAULT (L.) et LEVALLOIS.** Etablissement de la formule de constitution de la fénone, **3**, 1051.
- BOUVEAULT (L.) et LOQUIN (R.).** Synthèses de dérivés du cyclopentane à l'aide de l'adipate de méthyle, **3**, 432. — Synth. des dér. du cyclopentane à l'aide de l'adipate d'éthyle. Synthèse de l'ac. dihydrocamphorique racémique, **3**, 441, 444. — Nouv. prép. de l'ac. adipique et du cyclopentanone-carbonate d'éthyle, **3**, 437. — Sur les ac. adipiques substitués en α , **3**, 449.
- BOWEN (J. L.).** Voy. RICHARDSON (F. W.).
- BOUYSSY (M.).** Voy. HENRIET (H.).
- BOUZAT.** Sur le sulfate cuivreux ammoniacal, **3**, 523.
- BRAND (K.).** Emploi des sulfures d'ammonium et de sodium comme agents de réduct. partielle des comp. dinitrés et polynitrés aromatiques, **4**, 242. — Sur quelques dér. de la *m*-amino-benzène-*m*-azodiphénylamine, **4**, 306.
- BRAND (K.) et STÖHR (E.).** Note sur la réduction électrochimique de l'ortho-nitro-acétanilide, **4**, 668.
- BRAND (K.) et ZOLLER (H.).** Réduction partielle des dinitro-2,6 et 2,4-toluènes par voie électrochimique, **4**, 666.
- BRANDT (H.).** Voy. BUSCH (M.).
- BRASCH (W.) et FRIEDMANN (E.).** Une nouv. synth. de l'isoleucine, **4**, 1551.
- BRASSERT (W.).** Voy. HOUBEN (J.).
- BRAUN (A.) et TCHERNIAK (J.).** Sur les produits de l'action de l'anhydride acétique sur la phtalamide, **4**, 13.
- BRAUN (G.).** Voy. FRANZEN (H.).
- BRAUN (J. von). Sur la pipérazine et le pentane dibalogène-1,5, 4, 187. — Synth. des ac. aminés à partir des imines cycliques, 4, 660. — Remarque au sujet du travail de MM. Grignard et Vignon: Sur la**

- combinaison dimagnésienne du dibromopentane-1.5, 4, 1310.
- BRAUN (J. von) et BESCHKE (E.). Prép. des thio-urées aromatiques par la méthode à l'eau oxygénée, 4, 315. — Ouverture de la pyrrolidine par la méthode au chlorure de phosphore, 4, 324.
- BRAUN (J. von) et MULLER (C.). Contrib. à l'étude des imines cycliques. Essais de synthèse de l'heptaméthylène-imine, 4, 320.
- BRAUN (J. von) et SCHMITZ (E.). Transformation de la coniine en dichloro et dibromo-octane, 4, 510.
- BRAUNER (B.) et KUZMA (B.). Sur la sép. du tellure et des métaux lourds et sur la form. de l'ac. cuprique, 4, 953.
- BRAY (W.). Contrib. à l'ét. des combinaisons oxygénées des halogènes, 4, 421. — Contrib. à l'ét. des comb. oxygénées des halogènes : la réaction entre le bioxyde de chlore et l'ion iode, 4, 422. — Contrib. à l'ét. des comb. oxyg. des halogènes : bioxyde de chlore, 4, 422. — Voy. NOYES (A.).
- BREDIG (G.) et RIPLEY (P. F.). Etude cinétique de l'action des ac. sur l'éther diazo-acétique en prés. des sels neutres, 4, 1120.
- BREINL (F.) et BAUDISH (O.). Contrib. à l'ét. de la dégradation des kératines par oxydat. au moyen de l'eau oxygénée, 4, 371.
- BRENTA (R.). Voy. ASTRUC (A.).
- BRESLAUER (J.) et PICTET (A.). Sur quelques produits de condens. de la formaldéhyde, 4, 490.
- BRESLER (H. W.), FRIEDMANN (H.) et MAI (J.). Contrib. à l'étude des diazo-oximes, 4, 1054.
- BRETEAU. Sur les hexa et octohydrures de phénanthrène, 3, 182.
- BRETEAU (P.) et LEROUX (H.). Méthode pour le dosage rapide du carbone et de l'hydrogène dans les substances organiques, 3, 15. — Applic. de la méth. rapide à la combustion des substances halogénées, 3, 182.
- BREWER (R. K.). Voy. KAHLBERG (L.).
- BREWSTER (C. M.). Voy. TORREY (H. A.).
- BRIGGS (J. F.). Voy. CROSS (C. F.).
- BRIGGS (R. V.). Voy. BERGTHEIL (C.).
- BRIGGS (S. H. C.). Sur les chromates, 4, 1183.
- BRILL (O.). Sur le calcul des dens. de vapeur des substances dissociées, 4, 1294.
- BRINDEJONC (G.). Mémoire sur les altérations du caoutchouc naturel, 3, 39.
- BRINER (E.) et DURAND (E.). Formation de l'ozone par l'action de l'effluve à basse température, 3, 520.
- BRINK (F. N.). Voy. BAXTER (G. P.). — Voy. RICHARDS (T. W.).
- BRISLEE (F. J.). La vitesse de réduction des oxydes de plomb, de cadmium et de bismuth par l'oxyde de carbone et l'existence de sous-oxydes de ces métaux, 4, 978.
- BRITTLEBANK. Voy. KOHLSCHUTTER.
- BROCHET (A.). Recherches sur l'électrolyse des chlorures alcalins, 3, 532. — Industrie des alcalis électrolytiques. — Théorie du procédé à cloche, 3, 1057, 1109.
- BRONSTEDT (J. N.). Etudes sur l'affinité chim., 4, 385, 1281.
- BROT (M.). Voy. MULLER (P. Th.).
- BROWINSKI (J.). Sur la prés. des ac. protéiques dans le sang, 4, 1358.
- BROWN (F. C.). Voy. HUDSON (C. S.).
- BROWN (J. C.). Les ferrocyanures doubles de calcium, de potassium et d'ammonium, 4, 897.
- BROWN (M. J.). Voy. BROWNE (A. W.).
- BROWN (P. E.). Voy. LIPMAN (J. G.).
- BROWNE (A. W.) et BROWN (M. J.). Nouveau générateur à gaz portatif, 4, 640. — Générateur de gaz à pression constante sur un large intervalle de pression, 4, 735.
- BROWNE (A. W.) et SHETTERLY (F. F.). Oxydation de l'hydrazine, 4, 569, 1112, 1176.
- BROWNING (P. E.) et DRUSHEL (W. A.). Sur le procédé à l'arséniate pour séparation du magnésium des alcalins, 4, 285.
- BROWNING (P. E.) et PALMER (H. E.). Méthode de recherche et de séparation qualitative des ferrocyanures, des ferricyanures et des sulfo-cyanates, 4, 286.
- BROWNLEE (R. H.). Soufre précipité, 4, 565.
- BRUCE (J.). Voy. WILLSTÄTTER (R.).
- BRUCKER (C.). Sur un tel triple de mercure, 4, 474.
- BRUHL (J. W.). Les influences optiques de groupes atomiques non saturés, 4, 650, 652.
- BRUN (J.). Voy. HAMBERGER (E.).
- BRUNCK (O.). Sur l'emploi de la diméthylglyoxime pour le dos. du nickel et la séparation du Ni et des métaux du groupe du sulfhydrate, 4, 58.
- BRUNEAU (P.). Voy. BERTRAND (G.).
- BRUNEL (R. F.). Voy. AGREE (S. F.).
- BRUNER (M. L.) et TOLLOCZKO (St.). Vitesse de solubilité des corps solides, 4, 1170.
- BRUNETTI (W.). Voy. SACHS (F.).
- BRUNNER (E.). Rectification à un mémoire intitulé « Vitesse de réaction et énergie libre », 4, 388. — Con-

- trib. à l'étude électrochimique des combinaisons oxygénées de l'iode, 4, 1288.
- BRUNNER (K.). Sur les indolinones, 4, 279. — Sur le processus chimique des synthèses par addition d'ac. carbonique, 4, 790.
- BUCH (K.). Voy. JOHNSON (F. M. G.).
- BUCHBOCK (G.). Sur l'hydratation des ions, 4, 402.
- BUCHERER (H. T.). Sur le mécanisme des synthèses d'indamines et d'azines. Remarques sur le travail de R. Wilstaetter sur le noir d'aniline, 4, 1407. — Constitution de la morphine et de la thébaïne, 4, 1259.
- BUCHERER (H. T.) et SEYDE (F.). Sur l'action des sulfites sur les composés aromatiques aminés et hydroxylés, 4, 592.
- BUCHNER (E. H.). L'acide carbonique liquide comme dissolvant, 4, 398. — La miscibilité limitée des liquides (système diphenylamine-acide carbonique), 4, 1283.
- BUCHNER (E.) et GAUNT (R.). Sur la fermentation acétique, 4, 659.
- BUCHNER (E.) et KLATTE (F.). Sur la co-diastrase du suc d'expression de la levure, 4, 1378. — Sur les propr. du suc d'expression de levure et sur la production de zymase dans la levure, 4, 1575. — Absorption de tryptase par des corps solides, 4, 1576.
- BUCHNER (E.) et MEISENHEIMER (J.). Sur la fermentation lactique, 4, 658.
- BUCHNER (E.), MEISENHEIMER (J.) et SCHADE (H.). Sur la fermentation du sucre sans enzymes, 4, 1528.
- BUCHTALA (H.). Sur la proportion de cystine dans diverses substances cornées, 4, 377.
- BUCKNEY (F.) et JONES (H. O.). L'activité optique des composés d'ammonium cycliques, 4, 945.
- BUCHWALD (E.). Sur le dosage de l'ac. sulfurique concentré, 4, 337.
- BUXTON (B. H.). Voy. TEAGUE (O.).
- BUXTON (B. H.), SCHAFER (P.) et TEAGUE. L'agglutination et les réactions analogues au point de vue physique, 4, 1030.
- BUETSCHLI (O.). Sur la gaylussite et un deuxième carbonate double de calcium et de sodium, 4, 893.
- BUGGE (G.). Voy. HOFMANN (K. A.).
- BULL (H.). Sur la sép. des acides gras de l'huile de foie de morue, 4, 1489.
- BULOW (C.). Sur la soi-disant dihydrotétrazine; condens. du *n*-amino-1-triazol-3.4 avec l'acétonylacétone, 4, 331. — Sur les dér. azoïques des bis-(éther célocarbonique-1.3)-oxalhydrzones, 4, 1516.
- BULOW (C.) et KLEMMANN (E.). Contrib. à l'étude du groupe aminé fixé à l'atome d'azote des dér. hétérocycliques, 4, 1515.
- BULOW (C.) et LOBECK (M.). Sur le bis-acétylacétate d'éthyle (dihydrazone oxalique), contrib. à l'étude des produits de décomposition des céto-1.3-carbonates (acidylhydrzones), 4, 1408.
- BULOW (C.) et WEIDLICH (R.). Sur les dér. (*p*-méthylphénylhydrazone)-mésoxalate de méthyle, 4, 1514.
- BURGER (O.). Voy. HOFMANN (K.).
- BURGESS (G. K.). Les points de fusion des éléments du groupe de fer par une nouvelle méthode de radiation, 4, 532.
- BURIAN (R.). Nouvelles contributions à l'étude des combinaisons diazoaminées des bases puriques, 4, 327. — Dérivés pyrimidiques à partir des bases puriques, 4, 351. — Rectification, 4, 375.
- BURKE (W. E.). Voy. YOUNG (S. W.).
- BURLINGHAM (G. S.). Influence du sulfate de magnésium sur la croissance des jeunes plantes, 4, 625.
- BURR (K.). Voy. KAUFFMANN (H.).
- BURROWS (H.). Voy. KEANE (A.).
- BUSCH (H.). Voy. PSCHORR (R.).
- BUSCH (M.). Synthèses dans la série du triazol, 4, 280. — Sur la dihydrotétrazine, 4, 721.
- BUSCH (M.) et BLUME (G.). Sur les produits de l'action des carbodiimides sur la phényl-4-semicarbazide, 4, 281. — Dosage de l'ac. picrique, 4, 618.
- BUSCH (M.) et BRANDT (H.). Triazols obtenus avec les dialcoylbenzoylaminoguanidines, 4, 280. — Sur les endiminotriazols, 4, 281.
- BUSCH (M.) et HOBEN (R.). Sur la triphénylhydrazine, 4, 663. — Composés halogénés d'alcoylmagnésium et carbodiimides, 4, 1321.
- BUSCH (M.) et MEUSSDERFFER (E.). Sur l'action des acides mono- et dichloracétiques sur les hydrazines primaires, 4, 581. — Sur les anhydrides internes des acides thiosemicarbazinoacétiques, 4, 607.
- BUSCH (G. C.). Voy. LYONS (R. E.).
- BUSOLT (E.). Voy. RUPE (H.).
- BUTKEWITSCH (W.). Sur la question de la transformation de l'amidon dans les plantes et sur la recherche des diastases amylolytiques, 4, 1583.
- BYK (A.). Conséquence de la règle des phases, 4, 389.

C

- CABOT (G. L.). Le point de solidification de la gazoline, **4**, 61.
- CADY (H. P.) et FARLAND (D. F. M.). Existence de l'hélium dans les gaz naturels; composition de ces gaz, **4**, 754.
- CAHN-SPEYER (P.). Recherches sur l'éthérification d'acides bi- et polybasiques non symétriques. Dérivés de l'ac. amino-teréphthalique, **4**, 486.
- CAILLE (E.). Sur quelques dérivés de la phényl- α -naphtyl-cétone, **3**, 916. — Voy. PERRIER (G.).
- CAIN (J. C.). La constitution des diazoïques, **4**, 124.
- CAIN (J. R.) et STOKES (H. N.).
- CALBERLA (R.). La fabrication du ferrochrome au four électrique, **4**, 1459.
- CALHANE (D. F.). Pouvoir oxydant du peroxyde de sodium; son emploi en analyse qualitative, **4**, 1380.
- CALHANE (D. F.) et GAMMAGE (A. L.). Etude sur les causes du mauvais nickelage, **4**, 629.
- CALLUM (J. Mac). Voy. GREGORY (A. W.).
- CALVIN (J. W.). Voy. MATHEWSON (W. E.).
- CAMERON (A. T.). Voy. MARSHALL (H.).
- CAMERON (A. T.) et RAMSAY (W.). Quelques propriétés de l'émanation du radium, **4**, 416. — Action chimique de l'émanation du radium sur les sol. contenant du cuivre et du plomb et sur l'eau, **4**, 888.
- CAMERON (F. K.). Sulfate de calcium en solutions aqueuses de chlorure de sodium, **4**, 156.
- CAMERON (F. K.) et BELL (J. M.). Phosphates de magnésium et de fer, **4**, 88.
- CAMERON (F. K.), BELL (J. M.) et ROBINSON (W. O.). Solubilité de certains sels dans les sels alcalins, **4**, 66.
- CAMERON (F. K.) et L'ATTEN (H. E.). Distribution des matières solubles entre l'eau et le sol, **4**, 738.
- CAMERON (F. K.) et ROBINSON (W. O.). Solubilité du carbonate de calcium dans les sol. aqueuses de chlorure de potassium et de sulfate de potassium à 25°, **4**, 760. — Chlorures et sulfates ferriques, **4**, 762, 763.
- CAMP (J. M.). Appareil agitateur pour laboratoires, **4**, 640.
- CAMPBELL (E. D.). Bain d'air et plaques chaudes, **4**, 383.
- CAMUS (L.) et NICLOUX (M.). Dosage du chlorure d'éthyle dans le sang, **3**, 318.
- CANTONI (H.) et MAURI (L.). Sur la décomposition de l'oxalate de plomb par des sol. salines, **3**, 929.
- CAPELLE (G.). Contrib. à l'étude de l'action du soufre sur les hydrocarbures, **3**, 150. — Dibromothiophène $C^4H^2Br^2S^2$, **3**, 154. — Variation de la tension superficielle du soufre avec l'élévation de la temp.; S_8 et λ_1 , **3**, 764.
- CAPPON (T. W.). Voy. SCHIEFFELIN (J.).
- CARL (H.). Voy. FISCHER (E.).
- CARLSON (C.). Contrib. à l'ét. du mécanisme de la réact. du gaïac, avec remarques sur les conclusions de cette étude, **4**, 1456.
- CARLSON (T.). Sur la saponification alcaline des nitrates alcooliques, en prés. d'eau oxygénée, **4**, 848. — Voy. KLASON (P.).
- CARLTON (H. A.). Voy. ANDREWS (L. W.).
- CAROLL (C. G.). Sur la vitesse des ions, **4**, 745.
- CARON (H.) et RAQUET (D.). Recherche du baryum dans les sols de strontium, **3**, 483. — Prép. des sels de strontium exempts de baryum, **3**, 493. — Analyse qualitative des phosphates et autres sels solubles en milieu acide, **3**, 622.
- CARRÉ (P.). Sur la lactone de l'ac. dioxy-3.4-butyrique, **3**, 834.
- CARROLL (C. G.). Voy. JONES (H. C.).
- CARSON (C. M.). Soufre amorphe: étude de deux formes de soufre liquide comme isomères dynamiques, **4**, 470. — Voy. SMITH (A.).
- CARSTEN (J.). Voy. SEUBERT (K.).
- CARTERET (G.). Sur une réact. simple productrice de gaz désinfectant, **3**, 1104.
- CARTHY (E. S. Mc.). Voy. DENNIS (L. M.).
- CASPARI (F.). Voy. STRAUS (F.).
- CASTORO (A.). Sur la présence de l'ammoniaque dans les plantules et sur la format. de ce corps pendant l'autolyse de ces plantes, **4**, 48. — Sur les hémicelluloses contenues dans les enveloppes des semences de Cucurbita pepo, **4**, 626.
- CEDERHOLM (A. M.). Voy. WALKER (W. H.).
- CELLARIUS (R.). Condens. et purification de l'ac. chlorhydrique, **4**, 628.
- CENTANI (E.). Recherches sur les chimiotropines produites par des réact. opsoniques, **4**, 1438.
- CENTNERZWER (M.). Voy. WALDEN (P.).

- CENTNERZWER (M.) et PAKALNEET (A.). Les pressions critiques des solutions, **4**, 399.
- CENTNERZWER (M.) et ZOPPI (M.). Sur la temp. critique des sol., la règle de Straus et Pawlewski, **4**, 400.
- CHABRIÉ (C.). Traité de chimie appliquée, **3**, 519.
- CHADWICK (S.). Voy. CHAPMAN (D. L.).
- CHANDLER (E. E.). Constantes d'ionisation du deuxième ion hydrogène des ac. bibasiques, **4**, 1286.
- CHAPIN (W. H.). Méth. au nitroso- β -naphthol pour la sép. qualitative du nickel et du cobalt, **4**, 610.
- CHAPMAN (D. L.), CHADWICK (S.) et RAMSBOTTOM (J. E.). Les transf. chimiques produites dans les gaz soumis à l'action de la lumière ultra-violette, **4**, 70.
- CHARABOT (E.) et GATIN (C. L.). de parfum chez la plante, **3**, 1151.
- CHARABOT (E.) et LALOUÉ (E.). Sur l'essence de *Magnolia Kobus* D. C., **3**, 381. — Sur l'essence de *Tetranthera polyantha* var. *citratea* Nees, **3**, 383.
- CHARITCHKOF (K. V.). Sur le naphthé artificiel, **4**, 1541. — Act. des amines sur le réactif de Nessler, **4**, 1552. — Un cas d'oxyd. d'une amine primaire de la série grasse, **4**, 1552. — Les amines dans les eaux météoriques, **4**, 1553. — Réact. qualitative des naphthènes, **4**, 1592. — Sur la distinction qualitative des amines primaires, secondaires et tertiaires, **4**, 1592.
- CHARPY (G.). Sur l'identité du graphite et du carbone graphitique de recuit dans les fontes, **3**, 522. — Sur la solub. du graphite dans le fer, **3**, 522.
- CHARRON (A. F.). Voy. SHUTT (F. T.).
- CHASTTCHKOF (K. V.). Sur la déterm. de l'ammoniaque dans les eaux naturelles et sur la prés. de la méthylamine dans ces eaux, **4**, 1019.
- CHATTAWAY (F. D.). Miroirs de cuivre, **4**, 429. — L'oxydat. des hydrazines par l'oxygène libre, **4**, 442. — Une méth. pour déposer de ses sol. aqueuses le cuivre sur le verre sous forme d'une pellicule mince à réflexion brillante et propre à fournir un miroir de cuivre, **4**, 839. — L'oxydation des hydrazines aromatiques par les oxydes, les permanganates et les chromates métalliques, **4**, 861.
- CHAUMAT (H.). Réduction électrolytique de l'indigo, **3**, 525.
- CHAUVENET (E.). Oxyfluorure et fluorure de thorium, **3**, 1177.
- CHAVASSIEU. Act. de l'amalgame de Mg sur les carbures aromatiques mononitrés, **3**, 474.
- CHAZEL (A.). Recherches sur les produits monosubstitués des *p*-phénylènediamines diacylées avec divers résidus acides, **4**, 311.
- CHESNEAU (G.). Sur quelques causes d'erreur dans le dos. des fers, fontes et aciers, **3**, 223. — Sur les var. de composition du phosphomolybdate d'ammoniaque : applic. au dos. du phosphore dans les fers, fontes et aciers, **3**, 1104.
- CHIKASHIGÉ (M.). Alliages cuivre-tellure, **4**, 214.
- CHO (S.). Voy. MAJIMA (R.).
- CHOCENSKY (K.). Voy. STOKLANA (J.).
- CHOUCHAK (D.). Voy. POUGET (J.).
- CHRIST (G.). Nouvelle pompe à vide, **4**, 384.
- CHRYSTALL (E. R.). Voy. COLLIE (J. N.).
- CHRISTENSEN (A.). Sur des combinaisons de chlorhydrates d'alcaloïdes avec des chlorures métalliques et sur les dér. bromés correspondants, **4**, 282.
- CHRISTOFF (A.). Sur la relation entre l'absorption et la tension superficielle, **4**, 397.
- CHTCHERBINA (N.). Dihydrophénazines mono-acétylée et diacétylée, **4**, 1156.
- CHWALA (A.). Sur l'analyse du peroxyde de baryum, **4**, 952. — Voy. FRIEDLAENDER (P.).
- CIAMICIAN (G.) et SILBER (P.). Sur la réduction du nitrobenzène par les alcools gras à la lumière, **4**, 303. — Actions chimiques de la lumière, **4**, 649. — Remarques sur la note de M. Stadnikoff, sur les ac. α -aminés et iminés, **4**, 1403. — Sur l'action de l'ac. cyanhydrique sur l'aldéhyde d'ammoniaque, **4**, 1610.
- CLARK (R. H.). Nouveau mode de catalyse ; accélération de la réaction entre les ac. bromique et iodhydrique par l'ac. chromique, **4**, 67. — Mécanisme de la synthèse de l'éther acétylacétique ; condens. de l'acétone avec l'éther oxalique, **4**, 1120.
- CLARKE (F. W.). Quatorzième rapport annuel de la commission des poids atomiques ; déterminations publiées pendant l'année 1906, **4**, 289.
- CLARKE (H. W.) et ADAMS (G. O.). Etudes sur les essais d'incubation, **4**, 1524.
- CLARKE (L.). Sur un nouvel octane, **4**, 221. — Voy. JACKSON (C. L.).
- CLARKE (R. W. L.), LAPWORTH (A.) et WECHSLER (E.). Condens. des cétones cont. le groupe $\text{CH}^3\text{CO.CH}$

- avec les éthers en présence de l'éthylate de sodium, **4**, 1005.
- CLAUSNER (P.). Voy. WOHL (A.).
- CLEAVERLEY (L.). Voy. DUNSTAN (A. E.).
- CLERC (L.) et MINET (A.). Sur un nouveau four électrique à arc, applicable aux recherches de laboratoire, **3**, 1005.
- CLIFFORD (W.). La mesure de la vitesse de l'eau à travers les milieux filtrants, **4**, 1457.
- COCHRAN (C. B.). Inversion du saccharose par le nitrate mercurique acide, **4**, 560.
- COEHN (A.). Remarques au sujet du travail de G. Mac Phail Smith sur l'amalgame d'ammonium, **4**, 427.
- COEHN (A.) et JACOBSEN (C. L.). Sur l'électrolyse des sels d'or et la passivité du métal, **4**, 772.
- COFFETTI (G.) et MADERNA (G.). Sur la déterm. des composants des mél. nitrants, **4**, 1535.
- COFFIGNIER (C.). Etude des copals Manille et Pontianak, **3**, 453. — Nouveau manuel du fabricant de couleurs, **3**, 605.
- COHEN (J. B.) et HODSMANN (H. J.). L'influence de la substitution dans le noyau sur la facilité d'oxydat. de la chaîne latérale. Oxyd. des dér. nitrés et chloronitrés du toluène, **4**, 122.
- COHEN (L. J.). Quelques nouveaux phosphates doubles de fer et d'aluminium, **4**, 478. — Nouveaux phosphates doubles de chrome, **4**, 570.
- COHN (P.) et PLOHN (R.). Sur les condens. de l'épichlorhydrine avec les phénols, **4**, 8.
- COHN (R.). Réponse à la communication de D. Holde et F. Schwarz, **4**, 225.
- COHNHEIM (O.). Sur le dédoublement de l'albumine alimentaire dans l'intestin, **4**, 358. — Sur la manière dont se comporte l'ac. hippurique vis-à-vis de l'érepsine, **4**, 623. — Le travail des muscles de l'intestin, **4**, 1357.
- COLLIE (J. N.). Dérivés du groupe multiple oétène, **4**, 902.
- COLLIE (J. N.) et CHRYSTALL (E. R.). La prod. de dér. de l'orcine par l'action de la chaleur sur le sel de sodium de l'acétylacétate d'éthyle, **4**, 918.
- COLLIE (J. N.) et HILDITCH (T. P.). Une transformation isomérique de l'ac. déhydracétique, **4**, 178.
- COLLIN (E.). Examen microscopique des papiers, **3**, 1080.
- COLLUM (V. Mc.). Voy. JOHNSON (T. B.).
- COLMAN (J.). Voy. GABRIEL (S.).
- COLSON (A.). Sulfates de chrome condensés, **3**, 52, 90. — Sur la conduct. moléc. des sulfates chromiques dissous. Sur la non existence d'un solvant commun aux phosphores rouge et blanc, **3**, 183. — Sur la rétrogradation du phosphate monocalcique, **3**, 408. — Transf. de P blanc dissous en P rouge, **3**, 408. — Sur les sulfates de Cr complexes, **3**, 754. — Sur la semi-catalyse, **3**, 755.
- COMPTON (A.). Voy. SENIER (A.).
- COMSTOCK (D. F.). Indestructibilité de la matière et absence de relations exactes entre les poids atomiques, **4**, 1281.
- CONDERA (C.). Voy. WOEHLE (L.).
- CONROY (J. T.). Sur certains dépôts de sels de fer, **4**, 1460.
- COOK (A. N.). Sur l'oxyde de *m*-tolyle et ses dérivés, **4**, 782.
- COOKE (W. T.). Recherches sur les propr. chimiques de l'argon et de l'hélium, **4**, 418.
- COPAUD (H.). La prépar. des ac. silicolumestiques, **3**, 101. — Rech. sur les borotungstates, **3**, 1154. — Voy. DEFACQZ (E.).
- COPPOCK (J. B.). Analyse de l'eau de la mer Rouge, **4**, 901.
- CORSINI (A.). Etude sur la méth. de Trillat et Turchet pour la recherche de l'ammoniaque dans les eaux, **4**, 955.
- COUSIN (H.). Action du chloré sur le dithymol. Dérivée chlorés du dithymol, **3**, 472, 582.
- COUSIN (H.) et HÉRISSEY (H.). Oxydation du thymol par le ferment oxydant des champignons, **3**, 350. — Sur la prép. du dithymol; action du brome sur ce composé, **3**, 228, 586. — Oxydat. de l'eugénol par le ferment oxydant des champignons, **3**, 850. — Sur le déhydro-iso-eugénol, **3**, 882. — Oxyd. de l'eugénol par le ferment oxydant des champignons et par le perchlorure de fer; obtention du déhydrodi-eugénol, **3**, 1066. — Oxyd. de l'iso-eugénol. Sur le déhydrodi-iso-eugénol, **3**, 1070.
- COX (A. J.). Analyse de charbons lignitiques et sous-bitumineux, **4**, 618.
- COY (H. N. Mc.). Deux nouv. méthodes pour déterminer les constantes d'ionisation secondaires des ac. bibasiques, **4**, 1286.
- COY (H. N. Mac) et ROSS (W. A.). Radio-activité spécifique de l'uranium, **4**, 965. — Radio-activité spécifique du thorium et variation de l'activité avec le traitement chim. et le temps, **4**, 1174.
- CRAM (M. P.). Voy. TINGLE (J. B.).

- CRAMPTON (C. A.). Voy. SULLIVAN (A. L.).
- CRAMPTON (C. A.) et TOLMAN (L. M.). Etude des changements ayant lieu dans l'alcool conservé dans le bois, **4**, 1466.
- CHÉA (R. H. Mc) et WILSON (A.). Le point d'égouttement du soufre, **4**, 425.
- CRICHTON (D. C.). Hydrates de plusieurs bases quaternaires, **4**, 909.
- CROCKER (J. C.) et LOWE (F. H.). La vitesse d'hydrolyse des amides aliphatiques par les alcalis, **4**, 79.
- CRONHEIM (W.) et MUELLER (E.). Recherches sur les échanges nutritifs, et spécialement sur les échanges minéraux, chez des enfants rachitiques, **4**, 1450.
- CROMER (F.). Oxyd. des amines aromatiques par les sol. de manganèse avec formation de matières colorantes, **4**, 61.
- CRONHEIM (W.). Sur le doz. de l'oxygène dissous dans l'eau, **4**, 333.
- CROSS (C. F.), BEVAN (E. J.) et BRIGGS (J. F.). Sur les réactions colorées de la ligno-cellulose, **4**, 903. — La format. de chloramine aux dépens des protéines et ses applic. techniques, **4**, 1465. — La réact. de la chloramine chez les protéines et ses applic. techniques, **4**, 1661.
- CUMMING (A. C.). Les constantes d'affinité des électrolytes amphotères, **4**, 1287.
- CURRY (B. E.). Constit. des bronzes d'aluminium, **4**, 152.
- CURRY (B. E.) et WOODS (S. H.). Propr. mécaniques des alliages cuivre-aluminium, **4**, 152.
- CURTIS (T.). Action de l'hydrate d'hydrazine sur les composés nitrés, **4**, 1211, 1212, 1213, 1215.
- CURTIS (T.), DARAPSKY (A.) et MULLER (E.). Sur la tétrazine-1.2.4.5, **4**, 462. — Sur l'ac. N-amino-1-triazol-3.4-dicarbonique-2.5, **4**, 601. — Réponse à Carl Bülow, **4**, 602. — Sur l'ac. tris-bis-diazométhane-tétracarbonique et le bis-diazométhane, **4**, 603. — Sur l'hydrolyse de l'ac. tétrazine-1.2.4.5-dicarbonique-3.6, **4**, 604.
- CURTIS (T.) et THOMPSON (J.). Formation de la triazolone-5 et de ses dér. à partir des diazo-acides gras, **4**, 331.
- CURTIS (T.) et WELDE (E.). Sur le sel d'ammonium de l'acétamino-1-oxy-5-triazol, **4**, 601.
- CUSHMAN (A. S.) et HUBBARD (P.). Classification des poudres fines, **4**, 465. — Extraction de la potasse des roches feldspathiques, **4**, 1463.
- CUTCHEON (T. P. Mc). Nouveaux résultats dans l'électro-analyse, **4**, 731.
- CUTCHEON (T. P. Mc) et SMITH (E. F.). Electrolyse des chlorures métalliques par l'emploi d'une anode rotative en argent et d'une cathode en mercure, **4**, 731.
- CZERKIS (M.). Contrib. à la connaissance du cannabinoïl, le constituant actif du haschisch, **4**, 815.
- CZYHLAZ (E. VON) et FUERTH (O. VON). Sur les peroxydases animales, **4**, 1347.
- D
- DAINS (F. B.). Ferrocyanures de calcium, de baryum et de magnésium, **4**, 473.
- DAMMS (F.) et KRAFFT (J.). Sur l'autoréduction de qq. oxydes métalliques dans le vide de la lumière cathodique et sur la volatilité des sulfures correspondants, **4**, 767.
- DANNRETH (F.). Action de l'oxychlorure de phosphore sur l'ac. naphtylamine-sulfonique-1.8, **4**, 591.
- DARAPSKY (A.). Sur une nouv. méth. de formation de l'ac. azothydrique et de la diazobenzène-imide, **4**, 1409. — Voy. CURTIUS (T.).
- DARZENS (G.). Hydrogénation des bases quinoléiques, **3**, 403. — Ethers glycidiques et ald. dans la série de la naphthalène, **3**, 524.
- DARZENS (G.) et ROST. Nouv. méthode de prép. des carbures homologues du naphthalène, **3**, 563.
- DAUDT (H. W.). Voy. BAXTER (G. P.).
- DAUFRESNE (M.). Présence de l'ald. p-méthoxycinnamique dans l'essence d'estragon et sur qq. dérivés de l'estragol, **3**, 221. — Sur l'iodhydrino et la méthylodhydrine dérivées de l'estragol, **3**, 322. — Sur l'éther méthylique de l'iodhydrino dérivée de l'estragol $\text{CH}^3\text{O.C}^6\text{H}^4\text{CH}^2\text{CH}(\text{OCH}^3)\text{CH}^2\text{I}$, **3**, 327. — Comp. de l'essence d'estragon, **3**, 330.
- DAUFRESNE (M.) et FLAMENT. Sur le composant lévogyre de l'essence d'estragon, **3**, 656.
- DAUTWITZ et LANDSTEINER (K.). Sur les relations des lipoides avec l'hémolyse par les sérums, **4**, 360.
- DAVIES (A. H.). Voy. GREEN (A. G.).
- DAVIES (J. H.). Voy. PERMAN (E. P.).
- DAVIS (G. T.). Nouv. instrument pour réduire les volumes gazeux aux conditions normales, **4**, 1536.

- Voy. DEHN (W. M.).
- DAVIS (O. C. M.). Absorption de l'iode par le carbone, **4**, 890.
- DAWE (K.). Voy. WERNER (A.).
- DAY (A. L.) et ALLEN (E. T.). L'isomorphisme et les prop. thermiques des feldspaths, **4**, 393.
- DEAN (G. W.). Déterm. de la silice et de l'alumine dans les minerais de fer, **4**, 609.
- DEAN (A. L.) et TOWER (G. E.). Déterm. de la cellulose dans le bois par la méth. au chlore, **4**, 613.
- DEBIERNE. Conférence sur la radio-activité, **3**.
- DECKER (H.). Voy. REMFRI (P.).
- DECKER (H.) et KOCH (O.). Note sur la méthylation de la vanilline au moyen du sulfate de méthyle, **4**, 919.
- DECOLLE Voy. KREMANN.
- DEELE (H. H.). Voy. BARGER (G.).
- DEETJEN (H.). Voy. ABDERHALDEN (E.).
- DEFACQZ (E.). Sur les siliciures de tungstène et de molybdène, **3**, 577.
— Sur une nouv. méth. de séparation de la silice et de l'ac. tungstique, **3**, 892.
- DEFACQZ (E.) et COPAUX (H.). Nouvel iodeure de titane. Iodure titanéux TiI^2 , **3**, 893.
- DEHN (W. M.). Analyse gazométrique de l'eau oxygénée, **4**, 612. — Nouveaux appareils, **4**, 639. — Démonstration simple de la loi des gaz, **4**, 1393.
- DEHN (W. M.) et DAVIS (G. T.). Prép. des chlorures alcooliques, **4**, 572.
- DEHN (W. M.) et HEUSE (E. O.). Décomposition des sels d'ammonium hydratés, **4**, 567.
- DELACHRE (M.). Sur les rapports de l'oxyde de tétraméthyléthylène à la pinacoline, **3**, 203.
- DELANGE (L.). Sur la solub. et qq. réact. de la pinacoline, **3**, 910.
- DELANGE (R.). Format. de carbonates de diphénoles à partir des éthers méthyléniques correspondants, **3**, 505. — Sur le dichloropipéronal, **3**, 509.
- DELAUNAY (N.). Essais sur certaines relations entre les poids atomiques, **3**, 520. — Sur la symétrie dans la loi des poids atomiques, **4**, 833.
- DELÉPINE (M.). Dispositif pour fractionnement sous pression réduite, **3**, 402, 411. — A propos des sol. d'ald. formique, **3**, 402, 411. — Sur les thiosulfocarbamates métalliques, **3**, 611. — Composés sulfurés et azotés dérivés du sulfure de carbone. Prép. des sulfocarbimides de la série grasse, **3**, 641. — Comp. sulfurés et azotés dér. du sulfure de carbone. Thiosulfocarbamates
- métal., **3**, 643. — Recherche du cuivre et du fer, **3**, 653. — Sur la nature des sol. d'aldéhyde formique, **3**, 850. — Réponse à M. Steinhof à propos d'un app. à fractionner dans le vide, **3**, 850. — Sels complexes. — Chloroiridates et chloroiridites alcalins, **3**, 758, 901. — Propriétés des thiosulfocarbamates métalliques, **3**, 1179.
- DELEZENNE (C.) et MOUTON (H.). Coagulation des sol. concentrées de peptone par le suc pancréatique soumis à l'action des sels de calcium, **3**, 47.
- DEMANCHE (R.). Voy. NONNOTTE (M.).
- DEMANTIEF (K.). Analyse des ciments hydrauliques par titrage, **4**, 1591.
- DEMJanow (N. J.). — Sur l'extension du noyau chez les amines cycliques à chaîne latérale CH^2-NH^2 . Sur l'alcool dérivé de l'amine $CH^2-CH-CH^2-NH^2$, **4**, 802. — Cyclobutylcarbinol et son isomérisation en dérivés du pentaméthylène, **4**, 1324. — Transf. du noyau tétraméthylénique en noyau triméthylénique, **4**, 1325. — Sur le nitrosite du butylène normal, et sur la butylène-diamine normale, **4**, 1208.
- DEMJanow (N.) et DOJARENKO (M.). Contrib. à l'étude de la question de l'act. de l'ac. azoteux sur la pentaméthylène-diamine, **4**, 237. — Sur deux nouvelles méth. de prép. de l'alcool tétraméthylénique (cyclobutanol), **4**, 266.
- DEMJanow (N. I.) et FORTUNATOW (K.). Sur l'alcool et sur l'ald. triméthyléniques, **4**, 869.
- DENHAM (H. G.). La détermination électrométrique de l'hydrolyse des sels, **4**, 964.
- DENICKE (G.). Sur l'oxydat. de l'ac. urique en présence de l'ammoniaque, **4**, 714.
- DENIGÈS (G.). Sur la recherche de l'indol par les réact. de Legal et d'Ehrlich, **3**, 752. — Nouveaux réactifs de l'indol, **3**, 751. — Quelques réact. de l'hordenine basées sur la constitution de ce corps, **3**, 786. — Réactions différentielles de l'indol et du scatol, **3**, 879.
- DENIS (W.). Action des oxydants sur les alcools, les ald. et les acétones, **4**, 1125.
- DENISON (R. B.) et STEELE (B. D.). Sur une méth. de mesure exacte des nombres de transport, **4**, 1288.
- DENNIS (L. M.) et CATHY (E. S. Mc.). Déterm. du benzène dans le gaz d'éclairage, **4**, 1167.

- DENNIS (L. M.) et ISHAM (H.). Sur l'ac. azothydrique, **4**, 294, 295, 567.
- DENNSTEDT (M.). Sur l'analyse élémentaire de combinaisons protéiques phosphorées, **4**, 342. — Sur l'emploi du palladium comme substance d'contact en analyse élémentaire, **4**, 1020.
- DENNSTEDT (M.) et HASSLER (F.). Les dangers d'explosion du charbon, **4**, 1458.
- DENSTORFF (O.). Voy. HANTZSCH (A.). — Voy. VONGERICHTE (E.).
- DERRIEN (E.). Voy. VILLE (J.).
- DESCH (C. H.). Voy. BALLY (E. C. C.).
- DERMEYER et WAGNER. Recherches sur les cond. de dissol. et de précipitation de l'ac. urique dans l'urine, **4**, 1372.
- DEUSS (J. J. B.). Sur l'action du chlorure d'aluminium sur le thiophénol, **3**, 1049.
- DEUSSEN (E.). Sur une nouv. méthode de dosage du fluor et sur la composition du fluorure de fer, **4**, 53. — Rech. qualitative et quantit. de l'ac. sulfureux en présence d'ac. fluorhydrique, **4**, 726.
- DEUSSEN (E.), HELLER (G.) et NETZEL (O.). Conduct. des sol. aqueuses d'isatine *n*-sodée et d'isatoate de sodium, **4**, 1436.
- DEUTSCH (E.). Sur les dinitro et les diamino-diphényl- α - γ -diacipipérazines, **4**, 1279.
- DEWAR (J.). Note sur l'emploi du radiomètre dans l'observation des faibles pressions gazeuses. Applic. à la rech. des corps gazeux produits par les corps radio-actifs, **4**, 416.
- DHÉRÉ (C.). Sur qq. propr. de l'oxyhémocyanine cristallisée, **3**, 1055.
- DHÉRÉ (C.) et MAURICE (H.). Sur le dos. du phosphore en physiologie, **3**, 817.
- DICKENSON GAIR. Dos. de la naphthaline dans le gaz d'éclairage et dans les oxydes de fer résiduels, **4**, 618.
- DICKINSON (H. C.) et MULLER (E. F.). Thermomètres à résistance calorimétrique et point de transition du sulfate de sodium, **4**, 648.
- DICKSON (W. S.). Voy. HERTY (C. H.).
- DIECKMANN (W.) et KAMMERER (H.). Action de l'ac. cyanhydrique sur l'isocyanate de phényle, **4**, 1164.
- DIEHL. Monoxy- et mono-aminotriphénylcarbinols, **4**, 1066.
- DIEHL et BENTHEIM. Dioxy- et diamino-triphénylcarbinols, **4**, 1067.
- DIELS (O.) et BECCARD (E.). Contrib. à l'ét. des dér. acétylés de l'allylamine, **4**, 320.
- DIELS (O.) et MEYERHEIM (G.). Sur le sous oxyde de carbone, **4**, 432.
- DIELS (O.) et OCHS (F.). Bromuration de l'uréthane, **4**, 911.
- DIELS (O.) et SASSE (E.). Contrib. à la connaissance des oxdiazines, **4**, 1649.
- DIELS (O.) et STEIN (H.). Sur le triacétylure de benzoyl, **4**, 1414.
- DIELS (O.) et STEPHAN (E.). Sur le diméthylcétol, **4**, 852.
- DIELS (O.) et STERN (M.). Sur la condens. de l'éther oxalique avec le diméthylacétol, **4**, 577. — Sur la diacétylure-monoxy et l'hydrolyse de son dér. benzoylé, **4**, 585.
- DIETERICH (K.). Sur l'analyse de la cire d'abeilles et sur la résine d'abeilles, **4**, 59.
- DIETZ (M.). Sur une réact. diastasique réversible en système hétérogène, **4**, 293.
- DIMROTH (O.). Sur le diazo-aminométhane (diméthyltriazone), **4**, 392. — Sur la phényltriazone, **4**, 602. — Act. des diazoïques sur les desmotropes céto-énoliques, **4**, 668.
- DIMROTH (O.), EBLE (M.) et GRUHL (W.). Sur la tautomérie des combinaisons diazo-aminées, **4**, 583.
- DIMROTH (O.), FRISONI (E.) et MARSHALL (J.). Condens. de la diazobenzène-imide avec les cétones, **4**, 329.
- DIMROTH (O.) et HARTMANN (M.). Transposition des azoïques en hydrazones, **4**, 1134.
- DIMROTH (O.) et MERZBACHER (S.). Synth. des tétrazols à partir de la diazobenzène-imide, **4**, 721.
- DIMROTH (O.) et SCHMÄDEL (W. von.). Notice sur la sulfonation en présence de mercure, **4**, 14.
- DIMROTH (O.) et TAUB (L.). Dédoublement de la phényl-1-isonitroso-4 triazolone-5 en dér. de l'ac. oxanilhydroxamique, **4**, 328.
- DIONNEAU (R.). Dérivés asymétriques de l'hexane-diol-1,6; glycol heptaméthylénique, **3**, 44.
- DITMAR (R.). Sur le caoutchouc régénéré, **4**, 61.
- DITTRICH (M.) et FREUND (S.). Sur une nouv. sép. du titane et du zirconium, **4**, 1381. — Précipitation simultanée du titane et du zirconium en prés. de fer, **4**, 1382. — Sépar. du titane et du thorium par le salicylate d'ammonium, **4**, 1382.
- DIXON (A. E.) et TAYLOR (J.). Dérivés pseudo-acétylés de l'ac. imino-thiocarbamique et leurs isomères, **4**, 162. — « Acylogènes » et thiocarbamides, **4**, 995.
- DODT (J.). Voy. TAFEL (J.).
- DEBNER (O.). Sur les ac. non saturés de la série sorbique et leur transf. en hydrocarbures cycliques, **4**, 228.
- DEBNER (O.) et SCHMIDT (G.). Sur les ac. non saturés de la série sorbique

- et leur transf. en hydrocarbures cycliques, **4**, 228.
- DELTET (C.). Sur la dissociation des silicates fondus, **4**, 1114.
- DELTZ (F. O.) et MOSLOWITSCH (M.). Act. des hautes temp. sur le spath pesant, **4**, 202.
- DERINCKEL (F.). Sur qq. alliages de platine, **4**, 215.
- DESSCHATE (A. ten). Sur l'apparition de l'ac. lactique pendant l'éclampsie, **4**, 1353.
- DOJARENKO (M.). Voy. DEMJANOW (M.).
- DOLE (G. R. Mc.). Voy. ALWAY (F. J.). — Voy. AVERY (S.).
- DOMBROWSKI (St.). Rech. sur la nature chimique de la matière colorante fondamentale des urines, **3**, 351. — Sur la nature chim. du pigment spécifique de l'urine, **4**, 1353. — Sur l'excrétion d'urochrome par l'urine chez l'homme bien portant et dans qq. maladies, **4**, 1356.
- DONATH (H.). Sur l'activation et la réactivation de la stéapsine pancréatique, **4**, 1348.
- DONATH (J.). Remarques sur le travail M. ten Desschate. Sur l'apparition de l'ac. lactique dans l'éclampsie, **4**, 1358.
- DONAU. Voy. EMICH.
- DONK (A. D.). Sur quelques sels mercuriques d'acides organiques, **4**, 229. — Sur la nitration du glycinanhydride, **4**, 235.
- DONNA (Di). Sur le dos. des matières organiques dans l'eau de mer et dans les eaux chlorurées, **4**, 857.
- DORAN (J.). Voy. HARDING (E. P.).
- DONMAAR (M. M.). Dos. électrolytique de l'antimoine, **4**, 283.
- DORMEL (J. van). Dos. des ac. libres dans les superphosphates, **3**, 347.
- DORN (H.). Méthyl-1-phényl-3-pyrazolone-5 et dérivés, **4**, 1086.
- DORNER (G.). Sur la format. de la créatine et de la créatinine dans l'organisme, principalement chez le lapin, **4**, 373.
- DOTT (B.). Note sur le chloroforme et l'acétone, **4**, 1658.
- DOUGALL (F. H. Mac). Voy. LUTHER (R.).
- DOUMANSKY (V. A.). Hydrate de fer colloïdal, **4**, 1109.
- DOVER (M. V.). Voy. KOHLER (E. P.).
- DREYER (F.) et ROTARSKI (T.). Quelques constantes du *p*-azophénétol, **4**, 433.
- DREYFUSS (B. J.). Recherches chimiques sur l'éclampsie, **4**, 1373.
- DREWS (A.). Sur les pyrazolones-3 alcoylées en **4**, **4**, 720.
- DRUGMANN (J.), HAAS (F.) et SIEPLEIN (O.). Amides, anilides, et *p*-toluidides de l'ac. mésoconique, **4**, 1048.
- DRUSHEL (W. A.). Dos. volumétrique du potassium à l'état de cobaltionitrite, **4**, 1381.
- Voy. BROWNING (P. E.).
- DUBOIN (A.). Sur quelques iodomercures, **3**, 220. — Sur les comb. sulfurées du thorium, **3**, 1102. — Sur l'applic. à la thiorine d'une méth. générale de synth. de fluorures et de silicates, **3**, 1003. — Sur les iodomercures de thorium et d'aluminium, **3**, 1177.
- DUBOIS (W. L.). Emploi du sulfure de carbone dans la déterm. de l'ac. salicylique dans les vins, **4**, 340. — Essai de terre à foulon pour le caramel dans le vinaigre, **4**, 341. — Déterm. du lactose et de la matière butyrique dans le milkchocolate, **4**, 613.
- Voy. PHERSON (W. Mc.).
- DUBSKY. Voy. WERNER (A.).
- DUCELLIEZ (F.). Contrib. à l'ét. des alliages de cobalt et de plomb, **3**, 621.
- DUCLAUX (J.). Méth. pour étudier les réact. lentes, **3**, 53. — Fonctions diastasiques des colloïdes, **3**, 218.
- DUDLEY (W. L.). Effet du gaz d'éclairage sur la corrosion des tuyaux en fonte mis en terre, **4**, 1168. — App.: table de démonstration avec tirage par en dessous, **4**, 1536.
- DUECK. Voy. SCHORK.
- DUECK (H.) et LÉOPOLD (M.). Acide monobromalique, **4**, 663.
- DUFAY (E.). Sur une réact. hémaphéique des urines, **3**, 460.
- DUFFIELD (W. G.). L'effet de la pression sur le spectre de l'arc. Fer, **4**, 886.
- DUKESKI (M.). Solub. du chlorure mercurique dans un mél. de solvants, **4**, 157. — Sur les borates, **4**, 202.
- DUNBAR (P. B.). Voy. MORSE (H. N.).
- DUNLAP (E. E.). Comparaison de deux essais de minium, **4**, 1383.
- DUNSTAN (A. E.). Le frottement interne des mél. liquides, **4**, 1283.
- DUNSTAN (A. E.) et CLEAVERLEY (L.). Benzoflavol (dioxo-2,8-phényl-5-diméthyl-3,7-acridine), **4**, 941.
- DUNSTAN (A. E.) et HILDITCH (T. P.). L'act. du brome sur la phényl-5-acridine et ses dér. halogénés, **4**, 940.
- DUNSTAN (A. E.), THOLE (B. T.) et HUNT (J. S.). Relation entre la viscosité et la const. chim. Viscosité des sol. de pyridine, **4**, 943.
- DURAND (E.). Voy. BRINER (E.).
- DUVAL (H.). Sur le déplacement réciproque des groupements hydrocarbonés dans la réact. de Friedel et Crafts, **3**, 1008.

E

- EBAUGH (W. C.)**. Recherches sur les dégâts dus aux fumées de fonderies, **4**, 630.
- EBAUGH (W. C.)** et **SPRAGUE (C. B.)**. Emploi du carbonate de sodium et de l'oxyde de zinc dans la déterm. du soufre et de l'arsenic, **4**, 728.
- EBLE (M.)**. Voy. **DIMROTH (O.)**.
- EBLER (E.)**. Sur la radio-activité et la teneur en arsenic des eaux minérales de Durkheim, **4**, 887.
- ECKARDT (M.)**. Voy. **GOLDSCHMIDT (H.)**. — Voy. **HECKLEBEN**.
- ECHTERMEIER (P.)**. Contrib. à la connaissance de l'ac. quinq. **4**, 1632.
- EGGELING (H.)**. Voy. **MEYER (J.)**.
- EHRENFELD (R.)**. Sur la réduction du trisulfure d'arsenic à l'état de bisulfure, **4**, 425. — Remarques sur le dos. volumétrique du bismuth, **4**, 954.
- EHRENREICH (M.)**. Voy. **MICHAELIS (L.)**.
- EHRLICH (F.)**. Sur le dédoublement d'acides aminés racémiques au moyen de la levure, **4**, 1378. — Sur les isomères naturels de la leucine, **4**, 1487. — Sur les cond. de format. de l'alcool amylique, et ses rapports avec la form. de l'albumine dans la levure, **4**, 1529. — Sur la format. de l'alcool amylique de fermentation par la levure, **4**, 1529. — Voy. **KREMANN**.
- EHRLICH (F.)** et **WENDEL (A.)**. Contrib. à l'ét. de la fraction de la leucine dans l'albumine, **4**, 1377.
- EHRLICH (P.)** et **BERTHEIM (A.)**. Sur l'ac. *p*-amino-phénylarsinique, **4**, 1493.
- EIBNER (A.)**. Sur l'emploi des matières colorantes dérivées du goudron de houille en peinture, **4**, 382.
- EINBECK (H.)**. Voy. **PSCHORN (R.)**.
- EISNER (F.)**. Voy. **RUFF (O.)**.
- EKENSTEIN (W. A. van)** et **BLANKSMA (J. J.)**. Transf. du *l*-gulose et du *l*-idose en *l*-sorbose, **3**, 606.
- ELLINGER (A.)** et **FLAMAND (C.)**. Sur le tryptophane synth. et sur quelques-uns de ses dér., **4**, 1326. — Act. du chloroforme et de la potasse sur le scatol, **4**, 1512. — Constitution du groupe indol dans l'albumine; synth. du tryptophane racémique, **4**, 1513.
- ELLIOTT (P. H.)** et **INTOSH (D. Mc.)**. Chaleurs de vaporisation des hydrides liquides, **4**, 1109.
- EMBDEN (G.)**. Sur la manière dont se comportent dans le foie les leucines optiquement isomères, **3**, 119.
- EMBDEN (G.)** et **ENGEL (H.)**. Sur la production d'ac. acétylacétique dans le foie, **4**, 1447.
- EMBDEN (G.)** et **LATTES (L.)**. Sur la production d'ac. acétylacétique dans le foie du chien, **4**, 1448.
- EMBDEN (G.)**, **LUTHJE (H.)** et **LIEFMANN (E.)**. De l'infl. de la température extérieure sur la teneur du sang en sucre, **4**, 366.
- EMBDEN (G.)** et **MARX (A.)**. Sur le glyco-colle de l'urine normale, **4**, 1445. — Sur la format. d'acétone dans le foie, **4**, 1447.
- EMBDEN (G.)** et **MICHAUD (L.)**. Sur la dégradation de l'ac. acétylacétique dans l'organisme animal, **4**, 1448.
- EMME (H.)**. Quelles sont les substances qui renferment une liaison carbone-azote simple, facilement dédoublable, **4**, 1384. — Contrib. à la connaissance de l'éphédrine et de la pseudoéphédrine, **4**, 1644. — Sur les bases dérivant de la styrylamine et leurs relations avec l'éphédrine et la pseudoéphédrine, **4**, 1645.
- EMERSON (W. H.)**. Solubilité de l'ac. stéarique dans l'alc. éthylique à 0°, **4**, 985.
- EMICH (F.)**. Sur l'emploi des fibres textiles dans l'analyse microchimique des substances inorganiques, **4**, 831.
- EMICH (F.)** et **DONAU**. Procédé simple permettant de montrer la coloration de faibles quantités de substances peu colorées, son emploi dans l'analyse microchimique, **4**, 557.
- EMMERLING (O.)**. Voy. **ABDERHALDEN (E.)**.
- EMMERT (B.)**. Sur la format. de la phényl-1-méthyl-5-pyrrolidone par la réduct. simultanée de l'ac. lévulique et du nitrobenzène, **4**, 1153. — Voy. **TAFEL (J.)**.
- EMVES (P. C. J.)**. Voy. **HOLLEMAN (A. F.)**.
- ENDEMANN (H.)**. L'analyse de la cire à cacheter, **4**, 60.
- ENGEL (H.)**. Voy. **EMBDEN (G.)**.
- ENGLER (C.)** et **SIEVEKING (H.)**. Sur la radioactivité des sources minérales et de leurs sédiments, **4**, 145.
- ENKLAAR (C. J.)**. Sur les terpènes aliphatiques et leur dér., **4**, 171.
- ERBAN (F.)** et **MEBUS (A.)**. Etude sur la neutralisation des sol. de diazoïques, **4**, 125.
- ERBER (J.)**. Voy. **SCHULTZ (G.)**.
- ERDMANN (H.)**. L'air solide, **4**, 293. — Sur l'arsenic jaune; remarques au sujet d'une publication de M. G. Linck, **4**, 1033.

- ERICSON-AUREN (T.) et PALMAER (W.). Sur la dissolution des métaux, **4**, 1283.
- ERLANDSEN (A.). Recherches sur les substances analogues aux lécitines contenues dans le myocarde et les muscles striés, **4**, 345.
- ERLENMEYER (E.) et BARKOW (C.). Sur les ac. cinnamiques stéréoisomères, **4**, 1621.
- ERNEST (A.). Contribution à la connaissance de qq. celluloses, **4**, 1604.
— Voy. STOKLASA (J.).
- ERNEST (A.) et BERGER (H.). Peroxydases de la betterave à sucre, **4**, 1527.
- ERNYEL (E.). Dos. du manganèse dans les eaux potables, **4**, 1102.
- ERRICO (G. d'). Sur les conditions physico-chimiques et sur la sécrétion urinaire chez les poules, **4**, 361.
- EULER (A.). Voy. EULER (H.).
- EULER (H.). Equilibre et état final dans les réact. diastasiques, **4**, 293. — Dédoublément diastatique de dipeptides, **4**, 347. — Sur la réact. entre l'azotated'argent et les combinaisons halogénées organiques, **4**, 1605.
— Voy. ASTRIET.
- EULER (H.) et EULER (A.). Alcools et acides résineux dans le vernis de la feuille de « *Alnus Glutinosa* », **4**, 1478.
- EURY. Combinaison de l'antipyrine avec HgO, **3**, 562.
- EVANS (E.). Dérivés de la méthyl-1-cyclohexanone-4, **4**, 1079.
- EVANS (J. A.). Photomètre portatif, **4**, 880.
- EVANS (S.). Voy. FOWLER (G. J.).
- EVIEUX (E.). Voy. VIGNON (L.).
- EXNER (F.). Sur l'analyse spectrale, **4**, 650.
- FABER (P.). Sur le titane hexavalent, **4**, 655.
- FABINYI (R.) et SZÉKI (T.). Sur les dinitro et dibromodioxy-2.2'-dibenzylidène-acétones, **4**, 494.
- FAHRION (W.). Analyse et chimie des corps gras pendant l'année 1907, **4**, 1465.
- FAIRLIE (F. W.). Voy. PATTERSON (T.).
- FALCKE (V.). Voy. SCHENCK (R.).
- FALK (K. G.). Équilibres chimiques, **4**, 466. — Températures de combustion des mél. gazeux, **4**, 751.
- FALK (K. G.) et NELSON (J.). Stéréochimie de l'indigo, **4**, 1014.
- FALTA (W.), GROTE (F.) et STAHELIN (R.). Recherches sur les dépenses de matière et d'énergie et sur la marche de la désassimilation sous l'influence d'une alimentation variable chez le chien, **4**, 358. — Essais sur les échanges nutritifs chez des chiens privés de pancréas, **4**, 365.
- FALTA (W.) et WHITNEY (J. L.). Sur le métabolisme des protéiques et des sels minéraux chez les chiens rendus diabétiques par extirpation du pancréas, **4**, 1366.
- FANTO (R.). Voy. STRITAR.
- FANTO (R.) et STRITAR (M. J.). Contrib. à la théorie du processus de saponification, **4**, 774.
- FARLAND (D. F. Mc). Voy. CADY (H. P.).
- FAROE. Dosage iodométrique des ac. chromique et chlorique et des peroxydes de manganèse et de plomb, **4**, 729.
- FARUP (P.). La vitesse de réduction électrolytique de l'azobenzène, **4**, 408.
- FAUBEL (O.). Recherches sur le suc pancréatique humain et sur la loi d'action de la trypsine, **4**, 362.
- FAUCON (A.). Propr. physico-chimiques de l'ac. propionique, **3**, 531. — Sur la chaleur de vaporisation de l'ac. propionique, **3**, 1006. — Sur la densité de vapeur de l'ac. propionique, **3**, 1006.
- FAUVEL (P.). Les œufs influencent-ils l'excrétion urique, **3**, 45.
- FAWORSKY (A.). Sur les transformations isomériques des bromures de la forme $C^*H^* + Br$ et C^*H^*Br par la chaleur, **4**, 1040. — Sur les particularités présentées par les composés chloromagnésiens des alcoyles tertiaires dans la synth. des alcools, **4**, 1193. — Sur les composés du type oxonique formés par quelques alcools de la série grasse avec les hydracides, **4**, 1200. — Sur la transf. du glycol éthylnique en ald. acétique, **4**, 1202.
- FAWORSKY (A.) et BORGMANN (J.). Contrib. à l'ét. des transf. isomériques, **4**, 1627.
- FAWORSKY et ses élèves. Réact. du pentachlorure de phosphore sur les cétones de la série grasse, **4**, 1205.
- FAY (H.). Alliage tellure-étain, **4**, 572.
- FECHT (H.). Sur les spirocyclanes, **4**, 809. — Sur l'ac. *p*-amino-cinnamylidène-acétique, **4**, 1417. — Sur la form. de quinones. Contrib. à l'ét. de la constitution des colorants du triphénylméthane, **4**, 1417.

F

- FEIGL (J.). Voy. BERGELL (F.).
 FEIGL (J.) et ROLLETT (A.). Sur la biochimie des colloïdes, **4**, 1376.
 FELDHAUS (F. M.). La poudre Berthold Schwartz, **4**, 1456.
 FELDHOFFEN (A.). Voy. KOLB (A.).
 FENDLER (G.). La chimie des matières alimentaires pendant les années 1906 et 1907, **4**, 1103.
 FERENTZY (J. V.). Sur le dos. de l'ac tartrique en prés. des ac. malique et succinique, **4**, 338.
 FETHERSTON (J. T.). Traitement des ordures en Grande-Bretagne, **4**, 1596.
 FICHTER (F.). Sur l'azoture d'aluminium, **4**, 205. — Etude sur les ac. non saturés, **4**, 252.
 FICHTER (F.), FRELICH et JALON (M.). Sur le méthyl-1-amino-2-phényldithiol-4.5. Contrib. à la connaissance des colorants sulfine azoïques, **4**, 864.
 FICHTER (F.) et GUGGENHEIM (M.). Sur l'action de la phénylhydrazine sur l'ac. itadibromopyrotartrique, **4**, 1219.
 FICHTER (F.) et LATZKO (W.). Sur l'ac. diphenylvinylacétique, **4**, 256.
 FICHTER (F.) et PHILIPP (K.). Sur les phénylhydrazines iodées, **4**, 254.
 FICHTER (F.) et PREISWERK (E.). Sur la crotonyltoluydènediamine, **4**, 254.
 FICHTER (F.) et PROBST (H.). Contrib. à la connaissance du méthylquindolanol, **4**, 521.
 FICHTER (F.) et ROSENBERGER (G.). Sur des tolimidazols obtenus avec les ac. gras, **4**, 255.
 FICHTER (F.) et TSCHUDIN (E.). Amines aromatiques et ac. citradibromopyrotartrique, **4**, 252.
 FICHTER (F.) et VORTISCH (R.). Hydrazines aromatiques et ac. citra- et méso-dibromopyrotartriques, **4**, 253.
 FIERZ (H. E.). Voy. FORSTER (M. O.).
 FILEHNE (W.). Sur la solub. de l'huile de ricin dans les lipoides, **4**, 368.
 FITTIG (R.). Sur les dilactones, **4**, 1044.
 FINDLAY (A.) et HICKMANS (E. M.). Courbes des points de congélation des phénylglycolates de menthyle, **4**, 75.
 FINGER (H.). Sur des dér. du cyano-gène, **4**, 578. — Act. des imino-éthers sur les amino-éthers, **4**, 1239. — Nouv. méthode pour la prép. de dérivés de la quinazoline, **4**, 1248.
 FISCHER (E.). Contrib. à l'étude de la transposition moléc. de Walden, **4**, 573. — Sur l'ac. β -mercuro-dipropionique, **4**, 1208. — Point de fusion de la phénylhydrazine et de qq. osazones, **4**, 1218. — Sur la soie d'araignée, **4**, 1335. — Sur la présence de la *l*-sérine dans la soie, **4**, 1483. — Synth. de polypeptides, **4**, 1485. — Synthèses de polypeptides; dérivés de la tyrosine et de l'ac. glutamique, **4**, 1500.
 FISCHER (E.) et ABDERHALDEN (E.). Sur la manière dont se comportent quelques polypeptides vis-à-vis du suc pancréatique, **4**, 349. — Formation de polypeptides par hydrolyse des protéines, **4**, 1483.
 FISCHER (E.) et BLANK (P.). Dérivés de la phénylalanine, **4**, 1061.
 FISCHER (E.) et BLUMENTHAL (H.). Synth. de l'ac. α -amino- γ -oxybutyrique, **4**, 1485.
 FISCHER (E.) et CARL (H.). Dédoublément de l'ac. α -bromoisocaproïque et de l'ac. α -bromohydrocinnamique dans leurs constituants actifs, **4**, 340.
 FISCHER (E.) et JACOBS (W. A.). Sur les modifications actives de la sérine, l'isosérine et l'ac. diaminopropionique, **4**, 1482.
 FISCHER (E.) et KÖLKER (A. H.). Leucylleucines isomères et leurs anhydrides, **4**, 1052.
 FISCHER (E.) et KÖNIGS (E.). Synthèses de polypeptides; dérivés de l'ac. aspartique, **4**, 1489.
 FISCHER (E.) et RASKE (K.). Contrib. à l'étude de la stéréochimie des dicéto-2.5-pipérazines, **4**, 326. — Transformations optiques des ac. bromosucciniques et aspartiques, **4**, 575. — Transf. de la *l*-sérine en *d*-alanine, **4**, 1484.
 FISCHER (E.) et SCHENKEL (J.). Dérivés de la valine inactive, **4**, 1051.
 FISCHER (E.) et SCHRAUTH (W.). Dédoublément des dicétopipérazines et des dipeptides de la tyrosine, **4**, 1062.
 FISCHER (E.) et SCHULZE (A.). Synthèses de polypeptides dérivés de la *d*-alanine, **4**, 1481.
 FISCHER (F.) et RINGE (O.). Sur la format. du peroxyde d'hydrogène, **4**, 1395. — Prép. de l'argon de l'air à l'aide du carbure de calcium, **4**, 1396.
 FISCHER (H.). Note sur les propr. optiques du tryptophane, **4**, 1327. — Voy. ZINCKE (T.).
 FISCHER (O.). Sur la question de la tautomérie dans les benzimidazols, **4**, 596.
 FISCHER (O.) et RÖMER (F.). Act. de l'hydroxylamine sur les safranones, **4**, 553.
 FISCHER (O.) et SCHINDER (E.). Sur l'oxyd. de la naphthazine par l'ac. chromique. Relation entre les ozones et les quinoxalines, **4**, 1160.

- FISCHER (O.) et STRAUS (H.). Sur les deux α, β -naphthazines, **4**, 1160.
- FISCHL (L.). Voy. LADENBURG (A.).
- FITZGERALD (F. F.). Réactions dans l'ammoniaque liquide, **4**, 471. — Ammoniosulfate de potassium, **4**, 979.
- FLADE (R.). Voy. THIELE (H.).
- FLAMAND (C.). Voy. ELLINGER (A.).
- FLAMENT. Voy. DAUFRESNE.
- FLANIGEN (A. L.). Précipitation électrolytique du cuivre en prés. d'un cyanure alcalin, **4**, 558.
- FLASCHNER (O.). Etudes sur l'électro-réduction de l'hydroxylamine et de l'ac. nitreux, **4**, 2.
- FLATOW (E.). Voy. NEUBAUER (O.).
- FLICHTER (F. P.). Voy. BENEDICT (F. G.).
- FLEIG (C.). Réactions colorées de l'huile de sésame avec les ald. aromatiques, **3**, 984. — Réactions colorées de l'huile de sésame avec les divers sucres. Réactions comparées des ac. biliaires, **3**, 992. — Réactions colorées des ald. aromatiques avec les phénols et avec div. composés cycliques, hétérocycliques et acycliques, **3**, 1038.
- FLISCHER (K.). Dérivés de la cyclopentanone, **4**, 1079.
- FLOOH (J.). Voy. SCHROETTER (H.).
- FLURY (F.). Les progrès de l'industrie pharmaceutiques pendant l'année 1907, **4**, 1597.
- Voy. GUTHRIE (J. M.).
- FLURSCHEIM (B.). Sur les lois de substitution dans les composés aromatiques, **4**, 1210.
- FONKINE (S.). Rôle des hydrures métalliques dans les réact. réductrices; données nouvelles pour établir la composition de qq. graisses et huiles de poisson, **4**, 986. — Add. au mém.: Rôle des hydrures métal. dans les réactions réductrices, **4**, 1546. — Décomp. fermentative des graisses, **4**, 1547.
- FONZES-DIACON. Falsification de l'arséniate de Na, **3**, 888.
- FOOTE (H. W.). Les bromures doubles de plomb et de césium, **4**, 768.
- FOOTE (H. W.) et LEWY. Sur l'état moléculaire des sels dissous dans les sels fondus, **4**, 738. — Les chlorures doubles de plomb et d'ammonium, **4**, 768.
- FORBES (G. S.). Voy. RICHARDS (T. W.).
- FORCRAND (de). Chaleur de formation des oxydes de lithium, **3**, 218. — Sur les carbonates neutres alcalins et alcalino-terreux, **3**, 1001. — Chaleur de format. des oxydes anhydres de strontium et de baryum, **3**, 1001.
- Act. de la chaleur sur les hydrates de lithines, **3**, 1102.
- FORD (J. S.) et GUTHRIE (J. M.). Les ferments amylolytiques et protéolytiques des farines de froment et leur valeur dans la panification, **4**, 1600.
- FOSSE (R.). Alcools aromatiques diarylés secondaires. Remplacement de l'oxydyle par des restes méthyléniques, **3**, 1075. — Sur la constitution des combinaisons du tétraméthylidiaminobenzhydrol avec qq. dérivés méthyléniques, **3**, 1181.
- FORSTER. L'incinérateur de détritus Heenan, **4**, 1596.
- FORSTER (M. O.) et FIERZ (H. E.). Azoïmides aromatiques. — Paraoxyphénylazoïmide, **4**, 126. — Etudes sur la série camphanique. Oximes de la camphorylsémicarbazide et de la camphorylazoïmide, **4**, 171. — Azo-imides aromatiques. Ortho et méta-oxyphénylazo-imides, **4**, 916. — Le groupe triazo. Ac. triazo-acétique et triazo-acétone (acétonylazo-imide), **4**, 991. — Azo-imides aromatiques. Les naphthylazo-imides et leurs dérivés nitrés, **4**, 1069.
- FORSTER (M. O.) et JACKSON (T.). Etudes dans la série camphanique. Ac. camphoryldithiocarbamique et camphorylthiocarbamide, **4**, 1002.
- FORSTER (M. O.) et HOLMES (H.). Etudes dans la série du camphane. Act. du diazométhane sur les deux modif. de l'isonitrosocamphre, **4**, 870.
- FORTUNATOW (K.). Voy. DEMJANOW (N. J.).
- FOURAU (E.). Recherches sur les propr. physico-chimiques de l'amidon, en rapport avec son état colloïdal, **3**, 402. — Sur les propr. colloïdales de l'amidon, **3**, 757, 836. — Sur les propr. colloïdales de l'amidon et sur l'unité de sa constitution, **3**, 1110, 1170. — Sur les propr. de l'amidon en rapport avec sa forme colloïdale, **3**, 1182.
- FOURNEAU (E.). Act. des éth. de l'ac. phénylbromacétique sur les α -amino-alcools à fonctions amine et alcool tertiaires. Act. de la chaleur sur les phénylbromacétates de ces mêmes amino-alcools, **3**, 406. — Sur les morpholones, **3**, 1141. — Sur l'eau fluoroformée, **3**, 1155.
- FOURNIER (H.). Sur l'oxyd. de la diméthylcétone par le permanganate de potassium, **3**, 259.
- FOWLER (G. J.), EVANS (S.) et ODDIE (A. C.). Quelques applications de la méth. de clarification aux eaux d'égouts, **4**, 1659.
- FOX (J. J.). Sépar. du cadmium et du zinc à l'état de sulfure en prés. d'ac. trichloracétique, **4**, 138.

- FRAENKEL (S.). Sur les lipoides, **4**, 1449.
- FRANCHIMONT (A. P.) et FRIEDMANN (H.). Sur quelques dér. de la diamino-acétone (diamino-1.3-propanone), **4**, 238. — L'act. de l'ac. azotique réel sur la triméthylène-urée et sur l'hydroure, **4**, 239. — La nitration et l'acétylation du glycinahydride et de ses homologues méthyliques : l'alanine-anhydride et l'anhydride α -amino-isobutyrique, **3**, 1047.
- FRANCHIMONT (A. P.), RIJN (W. van) et FRIEDMANN (H.). Sur qq. pipéridides, **4**, 280.
- FRANCHINI (G.) et PRETI (L.). Sur la respiration cutanée, **4**, 1576.
- FRANCK (W.). Voy. KAUFFMANN (H.).
- FRANK (P.). Voy. ROSENHEIM (A.).
- FRANKE (A.). Sur l'act. du brome sur les polymères d'aldéhydes, **4**, 774.
- FRANKE (A.) et KOHN (M.). Prép. de glycols par l'action des organomagnésiens sur les alcools-cétone, **4**, 477.
- FRANKE (M.). Voy. TROEGER (J.).
- FRANKEL (S.). Sur l'ac. chondroïtine-sulfurique, **4**, 827.
- FRANKFORDER (G. B.). Détermination volumétrique du magnésium dans l'eau, **4**, 728. — Etude de lignites du Nord-Ouest : humidité et hygroscopicité, **4**, 734.
- FRANKL (E.). Voy. WEGSCHEIDER (R.).
- FRANKLIN (E. C.). Sur les composés de mercurammonium, **4**, 298. — Ammoniazincate de potassium, **4**, 568. — Sur le zincate ammonio-potassique, **4**, 764.
- FRANKLIN (E. C.) et GIBBS (H. D.). Conductibilité électrique des sol. faites avec la méthylamine, **4**, 646.
- FRANKLIN (E. C.) et KRAUS (C. A.). Détermination expérimentale de la chaleur de volatilisation de l'ammoniaque liquide à son point d'ébullition à la pression atmosphérique, **4**, 649.
- FRANZEN (H.). Sur la naphtylène-dihydrazine-2.3, **4**, 1223.
- FRANZEN (H.) et BRAUN (G.). Sur la fermentation de l'ac. formique par *Proteus vulgaris*, **2**, 1374.
- FRANZEN (H.) et ZIMMERMANN (F.). Act. des nitriles et du chlorure de nitrosyle sur les aldazines, **4**, 691.
- FRAPS (G. S.). App. à extraction pour les graisses, **4**, 880.
- FRARY (F. C.). Sur la vitesse de déterm. électrolytique du zinc, **4**, 338. — Dispositif électrolytique, **4**, 383. — Déterm. rapide du zinc par électrolyse, **4**, 832. — Electrolyse rapide sans électrodes rotatives, **4**, 832.
- FRAZER (J. C. W.). Voy. MORSE (H. N.).
- FREDENHAGEN (C.). Causes d'émission des spectres de flammes Bunsen ; réponse à une critique de M. Baur, **4**, 885.
- FREE (E. E.). Détermination électrolytique de petites quantités de cuivre, **4**, 1167.
- FREER (P. C.). Voy. BACON (R. F.).
- FREI (J.). Voy. BAMBERGER (E.).
- FREIMANN (H.). Voy. GRANDMOUGIN (E.).
- FREIRICH (H.) et RENTSCHLER (O.). Act. des xanthogénates sur les dér. de l'ac. monochloracétique, **4**, 1615.
- FRESE (K.). Voy. ARON (H.).
- FREUND (E.). Sur la question de la teneur du sang en albumoses, **4**, 1371.
- FREUND (M.). Recherches sur la narcéine, **4**, 540.
- FREUND (M.) et MAYER (F.). Homologues de la berbérine et de la canadine, **4**, 545.
- FREUND (S.). Voy. DITTRICH (M.).
- FREUND (W.). Voy. WOHL (A.).
- FREUNDLER (P.). Sur la constit. des azoïques. Réponse à M. Tiffeneau, **3**, 134.
- FREUNDLER (P.) et MAILLARD. Oxydat. catalyt. de l'amylglycol-1.5, **3**, 758.
- FREUNDLER (P.) et MARQUIS (R.). Manuel de travaux pratiques de Chimie organique, **3**, 717.
- FREUNDLICH (H.). Sur l'adsorption dans les solutions, **4**, 1029. — Remarques sur l'adsorption et l'occlusion et la nature de la soi-disant phase solide, **4**, 1030.
- FREY (O.). Sur la colombine, **4**, 814.
- FRIED (W.). Préparation de l'aldol de l'éthoxyacétaldéhyde, **4**, 224.
- FRIEDL (A.), WEIZMANN (C.) et WYLER (M.). Les fluorescéines et les éosines des ac. *p*-oxyphthalique, *p*-méthoxyphthalique et hémipénique, **4**, 926.
- FRIEDLAENDER (P.). Contrib. à la connaissance du pourpre antique du murrex brandaris, **4**, 552. — Sur les dér. du thionaphtène et le thio-indigo, **4**, 823. — Sur les matières colorantes indigoides, **4**, 1162. — Action des alcalis sur l'indigo et sur les colorants indigoides, **4**, 1163.
- FRIEDLANDER (P.) et CHWALA (A.). Sur les ac. arylthioglycoliques, **4**, 16.
- FRIEDLANDER (P.) et LASKE (V.). Sur la constit. de l'acide dibromo-anthranilique de Greiff, **4**, 488.
- FRIEDMANN (E.). Contrib. à l'étude de la dégradation des ac. carbonés dans l'organisme animal, **4**, 1363, 1364, 1365, 1446.

— *Voy. BRASCH (W.).*
FRIEDMANN (H.). *Voy. FRANCHIMONT (A. P.).*
 — *Voy. BRESLER (H. W.).*
FRIES et KANN. De l'action du chlore et du brome sur les phénols, produits de substitution, pseudochlo- rures et pseudobromures, 4, 1055.
FRIEND (J. A. N.). Valence, 4, 833.
FRION (P.). Sur l'entraînement de corps solubles par certains précipités, 3, 1175.
FRISONI (E.). *Voy. DIMROTH (O.).*
FRISWELL (R. J.). Sép. de la *p*-tolui- dine du mélange des toluidines au moyen de son hydrate, 4, 1658.
FRITZMANN (E.). Bromo-isopentanes, 4, 1040. — Synth. et transf. du trichlorométhyl-*m*-xylylcarbinol, 4, 1557.
FRTZSCH (R.). *Voy. LIPPMANN (E.).*
FRITZSCHE (C.). Nos papiers modernes, leur prép. et leur essai, 4, 1467.
FRÖHLICH (A.). *Voy. WERNER (A.).*
FRÖHLICH (E.). *Voy. WEDEKIND (E.).*
FRÖHLICH (E.) et WEDEKIND (E.). Sur les sels ammoniums de la *p*-anisid- ine, 4, 580. — Sur le *n*-butyl-mé- thylbenzyl-phénylammonium actif, 4, 580.
FRÖHLICH (J.). Synth. d'un thianthrène asymétrique substitué, 4, 39.
FRÖHLICH (K.). *Voy. FICHTER (F.).*
FRÖNCKEL (F.). Sur les conditions d'existence des hydrates de sulfate ferreux, 4, 762.
FROIS (M.). Captage, évacuation et utilisation des poussières indus- trielles, 3, 714.
FROMHERZ (K.) et MEIGEN (W.). Sur les oximes du méthylfurfurol, 4, 29.
FROMHOLDT (G.). Sur la manière dont se comporte l'urobiline dans l'orga- nisme du lapin, 4, 1342.
FROMM (E.) et HOLLER (H.). Sur l'act. du sulfure d'ammonium sur les cétones, 4, 1432. — Sur les thio- dérivés des cétones; duplo-benzylid- ène-thioacétone possédant des propr. additives extraordinaires, 4, 1497.
FROMM (E.) et SCHMOLDT (P.). Sur les ac. thiobenzoïques, 4, 134, 1432.
FUCHS (J.). *Voy. FUERTH (O. von).*
FUCHS (K.). *Voy. KUSTER (W.).*
FUERTH (O. von). Contrib. à l'étude des pigments mélaniques et de la formation diastatique de mélanines, 4, 361. — Sur quelques nouvelles réact. de l'hématine, 4, 725.
 — *Voy. CZYHLAZ (E. von).*
FUERTH (O. von) et FUCHS (J.). Con- trib. à la technique des rech. sur l'absorption des graisses dans des anses intestinales isolées, 4, 1349.

FUERTH (O. von) et JERUSALEM (E.). Sur la position chimique de l'ac. nucléique du pancréas (ac. guany- lique, 4, 364, 1363.
FUERTH (O. von) et SCHOLL (E.). Sur les nitrochitines, 4, 300.
FUHRER (H.). Contrib. à la connais- sance de la réact. de la thalléo- quinoléine, 4, 1642.
FUHRER (K.). *Voy. HOUBEN (J.).*
FUKUI (M.). *Voy. ULLMANN (M.).*
FULD (E.). Sur l'albumine dite du petit lait, 4, 363.
FULD (E.) et PINCUSOHN (L.). Sur le partage et la porte des diastases, 4, 1573.
FULD (E.) et WOHLGEMUTH (J.). Re- marques sur le travail de Bianca Bienenfeld : La manière dont se comporte le lait de la femme vis-à- vis de la chymosine et des acides, 4, 1377.
FULLER (C. T.). *Voy. PARSONS (C. L.).*
FUNARO (R.). Sur la teneur en créa- tine de l'urine des nourrissons, 4, 1586. — Sur la détermin. quant. de qq. substances réductrices de l'urine des nourrissons, 4, 1594.
FUNK (C.). *Voy. ABDERHALDEN (E.).*

G

GABRIEL (S.). De l'action du brome sur l' α -lactylurée et les combinai- sons voisines, 4, 716. — Sur l'ac. acétophénone-*o*-carbonique, 4, 1141. — Sur l'ac. ω -bromacétophénone-*o*-carbonique, 4, 1506. — Sur qq. dér. du glycolle et de ses homo- logues, utilisables en synthèse, 4, 1416.
GABRIEL (S.) et COLMAN (J.). Sur quelques bases tertiaires et qua- ternaires dérivées de la pipéridine, 4, 508.
GABRIEL (S.) et SONN (A.). Passage de la quinoxaline à la série pyrazi- nique, 4, 1013.
GABUTTI (E.). Sur la rech. du sulfonal dans le trional et le tétronal, 4, 1455.
GADAMER (J.). Sur les alcaloïdes de la racine de Colombo, 4, 1646.
GAIDUKOV (N.). Sur l'emploi de l'ul- tramicroscope dans l'industrie tex- tile, 4, 637.
GAIN (G.). Sur une modification iso- mérique de l'ac. hypovauadique, 3, 1003.

- GAILLARD (G.). Observations sur le temps employé par les corps pour se dissoudre, **3**, 1175.
- GALLETLY (J. C.). Voy. HENDERSON (G. G.).
- GALLI (P.). Voy. BIFFI (U.).
- GAMMAGE (A. L.). Voy. CALHANE (D. F.).
- GANGULI (A. C.). Voy. RAY (P. C.).
- GARCIA (C. A.). Nouvel azomètre à mercure, **3**, 1111.
- GARDNER (H. D.). Voy. BENTLEY (W. H.).
- GARDNER (T. E.) et PERKIN (W. H.). L'action du tribromopropane sur le dér. sodé de l'acétylacétate d'éthyle, **4**, 118.
- GASCARD (A.). Sur un cas d'albumosurie de Bence-Jones, **3**, 718.
- GASSMANN (T.). Recherches chimiques sur les dents, **4**, 1444.
- GATIN (C. L.). Isomérisation du mannose en glucose sous l'action d'un ferment soluble, **3**, 1058.
- Voy. CHARABOT (E.).
- GATIN-GRUZEWSKA (L.). Disparition postmortelle du glycogène dans le cœur du chien, **3**, 44. — Sur la composition du grain d'amidon, **3**, 1007.
- GAUBERT (P.). Sur les cristaux liquides de deux composés nouveaux de cholestérine, **3**, 218.
- GAUCHER (L.). Réact. très simple permettant de distinguer le lait cuit du lait cru, **3**, 751.
- GAUDECHON (H.). Propr. du composé $(\text{NH}_4^+\text{Cl}^-\text{NH}_4^+)$, **3**, 410. — Données thermochimiques relatives aux composés chlorés dérivés de la base de Millon, **3**, 523. — Dissociation par l'eau des chlorures doubles de dimercurammonium et d'ammonium, **3**, 1004. — Chlorures de dimercurammonium ammoniacaux, **3**, 1103.
- GAULT (H.). Sur une méth. de prép. des aminoalcools à fonction alcoolique primaire, **3**, 366.
- Voy. BLAISE (E. E.).
- GAUNT (R.). Voy. BUCHNER (E.).
- GAUNT, THOMAS et BLOXHAM. Analyse de l'indigo et de la feuille séchée d'indigofera arrecta et d'indigofera sumatrana, **4**, 616.
- GAUTIER (A.). Alimentation et régimes chez l'homme, **3**, 226.
- GAUTIER (C.). Réactions de la phoroglucine et de l'orcine avec la para-diméthylaminobenzaldéhyde en prés. de HCl pur, **3**, 880.
- GAUTIER (C.) et HERVIEUX (C.). Présence de l'indol dans le gros intestin au cours du jeûne chez le chien, **3**, 46.
- GAZDAR (M.). Voy. BALY (E. C. C.).
- GEIBEL (W.). Voy. HERAEUS (W. C.).
- Voy. ZINCKE (T.).
- GELMO (P.) et SUIDA (W.). Sur les phénomènes de la teinture des fibres animales, **4**, 243.
- GEMBERLING (A.). Voy. BIGELOW (S. L.).
- GEMMELL (W.) et ARCHBUTT (S. L.). La détermin. du phosphore dans l'étain phosphoreux, **4**, 1453.
- GEMTCHOUJNY (S. F.). Sur les alliages de l'arsenic avec l'étain, le cadmium, le plomb et l'antimoine, **4**, 94. — Sur les all. de zinc et d'antimoine, **4**, 836. — Sur les all. de magnésium et d'argent, **4**, 838.
- Voy. KOURNAKOF (N.).
- GEPHART (F.). Voy. LONG (J. H.).
- GÉRARD (E.) et MEURIN. Rech. et dos. du lithium dans les substances alimentaires, **3**, 184.
- GERSTEIN (H.). Prép. de quelques silicates, **4**, 756.
- GERUM (J.). Voy. PAAL (C.).
- GETMANN (F. H.). Etude des sol. de qq. sels ayant une viscosité négative, **4**, 1282.
- GESSIN (J. W. A.). Pepsine et chymosine, **4**, 1350.
- GEYER (A.). Voy. AUTENRIETH (W.).
- GIACONI (J.). Voy. KOHN (M.).
- GIAJA (J.). Voy. BERRY (H.).
- GIBBS (H. D.). Voy. FRANKLIN (E. C.).
- GIESEL (F.). Sur les premiers produits de décomp. de l'actinium (émanium), sur une nouv. émanation et sur la formation de l'hélium en partant de l'actinium, **4**, 417. — Sur l'obtention et les propr. du polonium, **4**, 1394.
- GIGON (A.). Voy. ABDERHALDEN (E.).
- GILBERT (A.) et HERSCHER (M.). Recherches sur la stercobiline (urobiline fécale). Pigments biliaires, stercobiline et stercobilinogène dans les fèces physiologiques, **3**, 175. — Recherches sur la stercobiline (urobiline fécale). Sur la format. de la stercobiline dans l'intestin, **3**, 527.
- GILKIN (W.). Sur la signification biologique de la lécithine, **4**, 1370.
- GILKIN (W.) et LEWY (A.). Sur la question de la dégradation autolytique et hydrolytique de l'albumine dans les conditions normales et pathologiques, **4**, 1587.
- GILL (A. M.). Examen de l'essence de térébenthine, **4**, 63.
- GILL (A. H.). Oxydat. de l'huile d'olive, **4**, 1315.
- Voy. ILHINEY (P. C.).
- GILL (A. H.) et HAYNES (C. R.). Explosion de gaz accidentelle, **4**, 648.
- GULLETT (H. W.). Séparation électrolytique de l'argent et du cuivre, **4**, 1167.

- VOY. WILKINSON (J. A.).
- GINSBERG (W.). Sur les proportions et sur la signification physiologique de la fraction de l'ac. oxyprotéique de l'urine, **4**, 1318.
- GIRAN (H.). Hydrates de l'ac. orthophosphorique, **3**, 54. — Hydrates de l'ac. phosphorique, **3**, 530. — Sur le poids moléc. des acides phosphoriques, **3**, 886.
- GITTINS (J. M.). Voy. SUDBOROUGH (J. J.).
- GLAESSNER (K.) et PICK (E. P.). Sur le diabète phlorizique, **4**, 1350.
- GLAHN (W.). Voy. ZINCKE (T.).
- GLASSMANN (B.). Sur la bivalence du glucinium; picrate de glucinium, **4**, 89.
- GLASSMANN (B.) et NOVICKY (A.). Constat. des sels organiques de glucinium (série grasse); sur qq. orthosels de glucinium et d'autres éléments, **4**, 1115.
- GLASSNER (F.). Etude sur l'ac. désoxybenzoïne-oxy-4-carbonique-3, **4**, 134.
- GLIXELLI (S.). Contrib. à la théorie de la précipitation des métaux par l'hydrogène sulfuré. Action de l'hydrogène sulfuré sur les sels de zinc, **4**, 742.
- GLOVER (W. H.) Voy. HANTZSCH (A.).
- GODCHOT. Hydrogénation de l'acénaphène, **3**, 529.
- Voy. JUNGFLIECH.
- GÖBEL (G. O.). Sur l'hordénine, **4**, 1636.
- GOESMANN (G.). Sur les alcaloïdes de l'anagyris foetida, **4**, 1647.
- GOLDBERG (E.). Voy. LUTHER (R.).
- GOLDBERG (I.). Sur la phénylation des amines aromatiques primaires, **4**, 912.
- GOLDBERG (I.) et NIMEROWSKY (M.). Sur la triphénylamine et l'ac. triphénylamine-carbonique, **4**, 11.
- GOLDSCHMIDT (H.). Etudes sur l'aminolyse, **4**, 643.
- GOLDSCHMIDT (H.) et SUNDE (E.). Sur la réduction des corps nitrés par les dér. halogénés de l'étain, **4**, 1318.
- GOLDSCHMIDT (H.) et ECKARDT (M.). Sur la red. des corps nitrés par les sol. alcalines d'oxyde stanneux, **4**, 1320.
- GOLDSCHMIEDT (G.). Notice sur la prép. de l'ac. fluorhydrique anhydre, **4**, 85. — Sur un produit obtenu dans l'extraction de l'ac. benzoïque du goudron de houille, **4**, 484. — Action de l'ac. iodhydrique bouillant sur les alcoyles fixés à l'azote, **4**, 559. — Sur la structure du pyrène, **4**, 704.
- GOLDENTHAL (C.). Voy. TRAUBE (J.).
- GOLDSOBL (G. L.). Sur la structure des ac. des huiles siccatives, **4**, 1548. — Sur l'ac. dicéto-9.12-stéarique, **4**, 1550. — Sur la réaction dite pyrrolique, **4**, 1543.
- GOLDSTEIN (J.). Voy. POLLAK (J.).
- GOLODETZ (L.). Sur le salicylate de cholestérine, **4**, 311.
- GOMOLKA (F.). Voy. STOCK (A.).
- GOMBERG (M.). Sur le triphénylméthyle, **4**, 1419.
- GONDER (L.). Voy. BILTZ (H.).
- GONTERMANN (W.). Alliages d'antimoine et de plomb, **4**, 1197.
- GOOCH (F. A.) et HEATH (F. H.). Dosage iodométrique du cuivre, **4**, 830.
- GOOCH (F. A.) et NEWTON (H. D.). Dos. du fer en prés. du titane, **4**, 285.
- GOOCH (F. A.) et OSBORNE (R. W.). Action du mél. de bromure et de bromate sur le sulfate alumino-potassique, **4**, 761.
- GOODMANN (E. H.). De l'action de l'alimentation sur l'excrétion des ac. biliaires et de la cholestérine par la bile, **4**, 48.
- GORBENKO (V. M.). Sur la question de l'iode pur, **4**, 1539.
- GORBOF (A.). Sur le caractère statique de l'équilibre physico-chimique, **4**, 66.
- GORDIN (H. M.). Marrubiine, **4**, 1152.
- GORE (H. C.). Prépar. du vinaigre avec les poires Kieffer, **4**, 632. — Jus de pommes, **4**, 639.
- Voy. BIGELOW (W. D.).
- GORKE (H.). Voy. LEY (H.).
- GORTER (K.). Les glucosides du Baptisia, **4**, 1633.
- GORTNER (R. A.). Voy. ALWAY (F. J.).
- GOSSNER (B.). Le poids spécifique dans les séries isomorphes, **4**, 882.
- GOTTLIEB (R.) et STANGASSINGER (R.). Sur la manière dont se comporte la créatine pendant l'autolyse, **4**, 369. — Sur la formal. et sur la destruction de la créatine pendant la circulation artificielle à travers les organes frais, **4**, 1440.
- GOTTLÖB (O.). Action de l'ac. azoteux sur les différentes sortes de caoutchouc, **4**, 319.
- GOTTRAN (H. de). Voy. KEHRMANN (F.).
- GOÛÈRE. Dos. rapide du bichromate de potassium dans les laits, **3**, 1005.
- GOUTTA (I. F.). Voy. ZÉLINSKY (M. D.).
- GRAEBE (C.). Sur la méthylation des oxy-anthraquinones, **4**, 701.
- GRAF (H.). Voy. RUFF (O.).
- GRAMONT (A. de). Appareil destiné à la production des spectres d'étincelle en solution, **3**, 520.
- GRANDMOUGIN (E.). Remarque au sujet de la publication de A. S. Wheeler. Sur une nouv. réact. colorée de la lignocellulose, **4**, 4.

- GRANDMOUGIN (E.) et BODMER (E.). Condens. des colorants de la gallo-cyanine avec les composés amidés, **4**, 594. — Contrib. à la connaissance de l'anilide du colorant «jaune», **4**, 1154.
- GRANDMOUGIN (E.) et FREIMANN (H.). Sur le phénol-2.4.6-trisazobenzène, **4**, 6. — Act. du chlorure de diazobenzène sur l'ac. *p*-oxybenzoïque, **4**, 484.
- GRANDMOUGIN (E.) et GUIBAN (J. R.). Réduction des ac. azosalicilyques o-nitrés au moyen de l'hydrosulfite de soude, **4**, 866.
- GRANDMOUGIN (E.), GUIBAN (J. R.) et FREIMANN (H.). Sur les dér. diazoïques de l'ac. salicylique, **4**, 485.
- GRANSTRÖM (E.). Sur la transf. diastatique de l'ac. glyoxylique par des purées d'organes, **4**, 1336. — Sur la rech. et sur l'apparition de l'ac. glyoxylique dans l'urine, **4**, 1387.
- GREEN (A. G.) et KING (P. E.). Constit. des sels de phénolphtaléine et d'hydroquinonephtaléine. Contrib. à la théorie de la coloration dans le groupe du triphénylméthane, **4**, 590. — Sur la constit. des sels de phénol et hydroquinone phtaléines, **4**, 1427.
- GREEN (A. G.), DAVIES (A. H.) et HORSFALL (R. S.). Les matières colorantes du groupe du stilbène. L'action des alcalis caustiques sur le paranitroluène et ses dérivés, **4**, 1065.
- GREEN (W. V.). Sur le triiodo-1.3.5-chloro-2-benzène, **4**, 779.
- GREGersen (J. P.). Sur la déterm. alcalimétrique de l'ac. phosphorique d'après Neumann, **4**, 1344.
- GREGORY (A. W.). Une méth. colorimétrique pour la déterm. de petites proportions de fer dans les alliages de cuivre, **4**, 1018.
- GREGORY (A. W.) et CALLUM (J. Mac.). Deux méth. volumétriques pour la déterm. du chrome, **4**, 1019.
- GRÉHANT (N.). Nouveau perfectionnement permettant de rechercher et de doser rapidement le formène ou méthane, **3**, 223.
- GREIFFENHAGEN (H.). Voy. WALTHER (R. von).
- GRIGNARD (V.). Sur une modif. simple de l'app. continu à production de gaz de Sainte-Claire-Deville, **3**, 186, 890.
- Voy. BARBIER (P.).
- GRIGORIEF (G. N.). Voy. TICHTECHENKO (V. E.).
- GRIGOROVITCH (P.). Action du mercure éthyle sur le fulminate de mercure, **4**, 120.
- GRIMALDI (C.). Réactions colorées de la pinoline, **4**, 318.
- GRIMBERT (L.). Albumine thermosoluble dite de Bence-Jones, **3**, 719.
- GRIMME (C.). Voy. KNORR (L.).
- GRÉGER (M.). Sur les chromates doubles nordiaux de potassium, **4**, 205.
- GROSCHUFF (E.). Voy. MYLIUS (F.).
- GROSSE (A.). Voy. LÖFFLER (K.).
- GROSSER (P.). Sur la manière dont se comporte la quinine dans l'organisme, **4**, 1379.
- GROSSMANN (H.). Sur la format. de complexes dans les sol. d'acide molybdique, **4**, 199. — Contrib. à l'étude de la thiourée, **4**, 303. — Les changements de grandeur et de sens du pouvoir rotatoire ; étude des sels du type de l'émétique, **4**, 1298.
- GROSSMANN (H.) et POTTER (H.). Les changements de grandeur et de sens du pouvoir rotatoire. Les molybdomates et tungstomates complexes, **4**, 1298.
- GROSSMAN (H.) et SCHÜCK (B.). Remarques sur la réact. de M. Pozzi-Escot pour la rech. qualitative du nickel, **3**, 14. — Une nouv. méth. de dosage du nickel ; son application à la sépar. du Ni et du Co et du Zn, **4**, 57. — Le molybdate d'ammonium comme réactif du nickel. Réponse à M. Pozzi-Escot, **3**, 894.
- GROSSMANN (H.) et WIENECKE (L.). Influence de la température et de la concentration sur le pouvoir rotatoire spécifique des corps actifs, **4**, 413.
- GROSSMANN (J.). La récupération des composés cyanés de la distill. sèche de la houille et le traitement des liqueurs ammoniacales, **4**, 1596.
- GROTE (F.). Voy. FALTA (W.).
- GRUENER (H.). Tension de vapeur du soufre aux basses températures, **4**, 618, 1175.
- GRUHL (W.). Voy. DIMROTH (O.).
- GRÜN (A.) et SCHACHT (P.). Synthèse des graines. Glycérides symétriques, **4**, 226.
- GRÜN (A.) et THEIMER (E.). Synthèse des graisses. Glycérides dissymétriques et leur dégradation, **4**, 227.
- GRÜNEBERG (H.). Voy. STOCK (A.).
- GRUNERT (H.). Voy. LÖFFLER (K.).
- GRY (A.). Action des combinaisons organo-magnésiennes sur l'éthylidène-acétone, **3**, 377.
- GUDEMAN (E.). Solub. et coefficients d'extraction des couleurs dans les aliments, **4**, 879.
- GUERBET (M.). Condens. du benzylate de sodium avec les alc. benzylque, éthylique et propylique, **3**, 408. — Transf. des oxy-acides, ayant un oxhydryle en position α , en composés aldéhydiques, par ébullition

- de la sol. aqueuse de leurs sels mercuriques; applic. à la prép. de l'arabinose *d* au moyen du gluconate mercurique, **3**, 427. — Action du benzylate de sodium sur les alcools éthylique, propylique et benzylique, **3**, 500. — Condens. du benzylate de Na avec les alcools propylique, butylique et isoamylique, **3**, 854. — Act. de la potasse sur le bornéol, **3**, 882. — Nouv. méth. synthétique de prép. des alcools primaires de la série aromatique, **3**, 942.
- GUERTLER (W.). Sur la conductibilité électrique des alliages, **3**, 195.
- GUGGENHEIM (M.). Voy. ABDERHALDEN (E.).
- Voy. FICHTER (F.).
- GUICHARD (M.). Sur l'ioduration dans le vide de qq. éléments, **3**, 10. — Sur un nouveau composé de l'uranium, le tétraiodure, **3**, 13.
- GUGUES (P.). Analyse des résines de scammonée, **3**, 872.
- GUILLET (L.). Sur les fontes spéciales et plus spécialement sur les fontes au nickel, **3**, 219. — Sur la constit. des fontes au manganèse, **3**, 522.
- GUISAN (J. R.). Voy. GRANDMOUGIN (E.).
- GULEWITSCH (W.). Sur les matières extractives du muscle, **4**, 48. — Rectification, **4**, 349, 622.
- GUNGEL (E.). Sur les alcaloïdes de la racine de Colombo, **4**, 1646.
- GUNTHER (F.). Voy. THIELE (J.).
- GUSTAVSON (G.). Note sur la prép. du bromure d'aluminium, **4**, 570. — Sur les produits de l'action du chlorure d'aluminium et du gaz chlorhydrique sur le benzène; méthylphénylcyclopentane, **3**, 1050. — Note sur la préparation du triméthylène par ma méthode, **4**, 1199.
- GUTBIER (A.) et FLURY (F.). La place du tellure dans le système périodique des éléments, **4**, 568.
- GUTBIER (A.) et HÜTTLINGER (A.). Sur le rhodium, **4**, 1117.
- GUTHRIE (J. M.). Voy. FORD (J. S.).
- GUTHZEIT (M.). Sur un produit résultant de la soudure de deux résilus de l'éther dicarboxyglutaconique, **4**, 855.
- GUTMAN (A.). Action de l'arsénite de sodium sur l'éthylhyposulfite de sodium, **4**, 426. — Action des lessives alcalines sur les tétrathionates, **4**, 568. — Sur une nouv. méth. de titrage des hyposulfites seuls ou en présence de sulfites, **4**, 728. — Sur l'action des carbonates vis-à-vis des tétrathionates, **4**, 967.
- Voy. HERZ (W.).
- GUTT (J.). Voy. ZÉLINSKY (N.).
- GUTTMANN (L. F.). Détermination de points de fusion, **4**, 299.
- GUTTMANN (O.). La poudre Berthold Schwartz, **4**, 1456. — Sur les explosions et sur les constructions où se font les travaux explosifs, **4**, 1459. — Sur plusieurs appareils de l'industrie chim. moderne, **4**, 1462.
- GUYE (P. A.). Applic. de la méth. des dens. limites aux vapeurs organiques, **3**, 520. — Sur la méth. des dens. limites et son application au poids atomique de l'azote, **3**, 520. — Sur les tensions de vapeur, **4**, 1293.
- GUYENOT (E.). Influence de la dialyse et des sels minéraux sur l'activité du ferment amylolytique de la salive, **3**, 400.
- GUYOT. Condens. des éthers mésoxaliques avec les phénols, les amines et les carbures aromatiques, **3**, 803.
- GUYOT (A.) et PIGNET (P.). Contrib. à l'étude des dér. aminés de l'o-dibenzoyl-benzène, **3**, 1180. — Sur qq. colorants orthobenzylés du triphénylméthane, **3**, 1180.
- GUYOT (A.) et MARCOTTE. Condens. de la diméthylaniline avec les éthers oxaliques.
- GÛR (J.). Condens. des ald. avec le cyanure de benzyle-*o*-carboxylé, **4**, 1219.

H

- HAAN (T. de). La condens. des β -lactones avec l'urée, **3**, 1053.
- HAAS (F.). Voy. DRUGMANN (J.).
- HAAS (F.) et SIEPLEIN (O.). Ethers monométhyliques et mono-éthyliques de l'ac. mésoconique et dérivés, **4**, 1048.
- HAAS (J.). Une réact. chimique des ferrosiliciums riches en silicium, **4**, 1103.
- HAAS (P.). Isonitroso- et nitro-diméthylidihydroresorcines, **4**, 936.
- HACKSPILL (L.). Sur un nouv. siliciure de calcium, **3**, 619. — Sur l'alliage platine-thallium, **3**, 1103.
- HACOK (P. B.). Détermination de l'azote urinaire par la méth. de Kjeldahl, **4**, 877.
- HÄMÄLMAEINEN (Y.). Voy. ABDERHALDEN (E.).
- HAEN (H.). Nouv. mode de format. des cétones, **4**, 1603.
- HAGEN (T. von der). Isosélénopyrine, **4**, 1088.
- HAHL (H.). Voy. TAFEL (J.).

- HAHN (C.) et WALTER (P.). Sur les amides, anilides, *p*-toluidides et pipéridides isomères de l'ac. phénylsuccinique, 4, 106. — Sur la form. des éthers méthyliques de l'ac. phénylsuccinique et leurs chlorures, 4, 1060.
- HAHN (O.). Sur les radiations des produits du thorium, 4, 417. — Sur la substance mère du radium, 4, 565.
- HAITINGER (L.). Voy. LANG (V. v.).
- HALE (F. E.). Déterm. rapide du calcium dans l'eau ; ses rapports avec l'analyse de l'eau pour les chaudières à vapeur, 4, 609. — Recupération de l'ammoniaque albuminoïde des liquides distillés avec le permanganate, 4, 612.
- HALL (A.). Sur l'huile provenant du toit du gisement de Cockshead (Nord-Straffordshire), 4, 631.
- HALL (R. D.). Combinaisons des sesquioxides avec les ac. molybdiques, 4, 473.
- HALLE (W. L.). Voy. PSCHORR (R.).
- HALLER (A.). Alcoololyse de l'huile de lin, 3, 1007. — Act. de l'amidure de Na sur les cétones aromatiques ou mixtes, 3, 1155.
- HALLER (A.) et BAUER (E.). Sur un isomère du diphenyl-camphométhane et les cond. de sa formation, 3, 1181.
- HALLOCK (W.). Gaz « Blau », nouv. gaz pour l'éclairage, le chauffage et la force motrice, 4, 1465. — Sur le gaz Blau ; un nouv. gaz d'éclairage et de chauffage, 4, 1657.
- HAMBURGER (H. J.) et HEKMA (E.). Etudes quantitatives sur la phagocytose, 4, 1369, 1573. — Sur la biologie des phagocytes, 4, 1576.
- HAMONET (J. L.). Méth. générale de prép. des éthers-oxydes primaires gras ou aromatiques, 3, 227, 254.
- HAMPTON (H. H.). Voy. MOORE (C. A.).
- HANSEN (C.). Voy. HENRIQUES (V.).
- HANTZSCH (A.). Sur la théorie de la fluorescence et de la coloration de Kauffmann, 4, 70. — Les sels incolores, les sels rouges et les sels jaunes des nitroacétones, 4, 81. — Sur les sels jaunes, rouges, violets et incolores des dér. dinitrés, 4, 83. — Constit. et coloration des nitrophenols et principalement des éthers de la nitrohydroquinone, 4, 84. — Sur la chromoisomérisie, 4, 291. — Sur l'isomérisie des sels de nitrophenols et l'existence de composés métaquinoidiques, 4, 438. — Sur la théorie des indicateurs (ion et chromophores), 4, 647. — Remarques sur les pseudo-acides et les électrolytes amphotères, 4, 1288. — Fluorescence et constitution chim. Réponse à M. Kauffmann, 4, 1601. — Voy. MEYER (K. H.).
- HANTZSCH (A.) et DENSTORFF (O.). Rectification relative à la communication de F. Feist, sur les hydroperbromures de pyrone, 4, 29. — Sur l'add. des halogènes et des hydracides perhalogénés aux combinaisons oxygénées, 4, 696. — Rectif. au sujet de la note de M. Feist, sur les perbromures de pyrones, 4, 1238.
- HANTZSCH (A.) et GLOVER (W. H.). Sur les changements de coloration des corps de constitution immuable, 4, 291. — Sur la constit. et la coloration des dér. des dioximes de l'o-benzoquinone et de la naphloquinone, 4, 1225. — Contrib. à l'ét. des réact. du benzile, 4, 1418.
- HANTZSCH (A.) et HIBBERT (H.). Sur les prod. d'add. des phosphines, arsines et stibines trialcylées, 4, 1406.
- HANTZSCH (A.) et OESCHLIN (J.). Sur la métalaldéhyde, 4, 1130.
- HARDING (E. P.) et DORAN (J.). Déterm. du sulfure de carbone dans le gaz d'éclairage, 4, 732. — Déterm. quantitat. du sulfure de carbone dans les mél. de benzène et de sulfure de carbone, 4, 732.
- HARDTSTREMYR (E. von). Sur les dér. acétylés des cellobioses, 4, 4. — Acétylation de qq. oxycelluloses, 4, 5.
- HARGRAEVES (W. A.) et ROWE (W. T.). La rech. du mercure dans les explosifs, 4, 58.
- HARGUE (J. S. Mac). Voy. KASTLE (J. H.).
- HARKINS (W. D.). Voy. SWAIN (R. E.).
- HARKINS (W. D.) et SWAIN (R. E.). Fumées de fonderies : déterm. de l'arsenic et des autres constituants solides ; étude des effets des hautes cheminées et des grands carneaux de condensation, 4, 630. — Fumées de fonderies ; empoisonnement arsenical chronique des animaux herbivores, 4, 1534.
- HAROLD (H.). Voy. MICHAEL (A.).
- HARRIS (C.). De l'act. des vapeurs nitreuses sur le caoutchouc, 4, 319. — Sur qq. expériences de cours relatives à l'ozone, 4, 937. — Sur la constit. du cyclo-octadiène de la pseudopelletière, 4, 1226.
- HARRIS (C.) et HIMMELMANN (A.). Contrib. à la connaissance du citral, 4, 1310.
- HARRIS (C.) et LANGHELD (K.). Sur la manière dont se comporte la caséine vis-à-vis de l'ozone, 4, 332. — Sur la manière dont se com-

- portent vis-à-vis de l'ozone les prod. de dédoublement des protéiques et quelques espèces de sucre, 4, 332.
- HARRIES (C.) et TEMME (P.). Sur le glyoxal monomoléculaire et sur son trimère, 4, 434.
- HARRIES (C.) et TURK (M. O.). Rectif. au sujet de la semicarbazone de l'al. nonylique, 4, 433.
- HARRIS. Voy. OSBORNE.
- HART (E. B.). Variations de la quantité de caséine dans le lait de vache, 4, 1165.
- HARTL (F.). Voy. VANINO (L.).
- HARTLEY (W. N.). Sur la thermochimie des spectres de flammes aux températures élevées, 4, 69. — Le spectre d'absorption des vapeurs du benzène et de ses homologues à différentes températures et pressions, 4, 834.
- HARTMANN (M.). Voy. DIMROTH (O.).
- HARTMANN (R. N.). Voy. MICHAEL (A.).
- HARTZER (A.). Voy. KOTZ (A.).
- HARVEY (T. F.). Note sur la déterm. de l'arsenic par l'essai de Gutzeit, 4, 610.
- HASSLER (F.). Voy. DENNSTEDT (M.).
- HASLINGER (C.). Act. de l'éthylamine sur l'isatine, 4, 550.
- HASLINGER (R. von). Sur la cause de la conductibilité électrolytique et métallique, 4, 1.
- HASSREIDTER (V.). Sur le dos. volumétrique du zinc par la méth. de Schaffner, 4, 611.
- HATSCHEK (E.). Le mécanisme de la filtration, 4, 1457.
- HAUENSTEIN (L.). Voy. SCHULTZ (G.).
- HAUSER (O.). Note sur la prép. des oxysulfures de zirconium et de thorium, 4, 159. — Sur le sulfate de zirconium, 4, 204. — Sur un nouv. minéral renfermant de l'yttrium et du niobium, 4, 427. — Sur l'act. de l'alcool sur le sulfate de zircon, 4, 1179.
- HAUSMANN (J.). Voy. ZALOZIECKI (R.).
- HAUTH (A.). Voy. WINDAUS (A.).
- HAWLEY (L. F.). Contrib. à la chimie du thallium, 4, 297. — Chimie du thallium, 4, 567.
- HAY (J. G.). Voy. MELDOLA (R.).
- HAYNES (C. R.). Voy. GILL (A. H.).
- HAYWOOD (J. K.). Action des fumées de fonderies sur la végétation et la vie des animaux, 4, 630.
- HEATH (F. H.). Voy. GOOCH (F. A.).
- HEATHCOTE (H. L.). La passivation et l'activation du fer, 4, 68.
- HECKEL (F.). Sur la leucine de la caséine, 4, 1128.
- HEDENSTROM (A.). Voy. ZINCKE (T.).
- HEDIN (S. G.). Sur la fixation de la trypsine par diverses substances, 4, 47. — Sur divers modes d'arrêt de la digestion trypsique, 4, 375.
- HEIDUSCHKA (A.). Sur la manière d'être de qq. substances aux basses températures, 4, 1601.
- HEIKEL (G.). Dos. quantitatif de l'acétone, 4, 1102.
- HEIMANN (E.). Voy. JANNASCH (P.).
- HEINECKE. Matière réfractaire semblable à la porcelaine et exempte de silice libre, 4, 959.
- HEKMA (E.). Voy. HAMBURGER (H. J.).
- HELL (C. H.) et SCHAAL (O.). Sur l'hexahydro-acétophénone, la dodécacahydro-benzophénone, le dodécacahydrodiphényle et qq. autres dér. hydrogénés du benzène, 4, 869.
- HELLER (G.). Remarques sur la théorie des vibrations moléculaires, 4, 55. — Sur les phénomènes de coloration de la sol. alcaline d'isatine, 4, 1434. — Action des composés acylants sur le groupement N.C.N., 4, 1436. — Voy. DEUSSEN (E.).
- HELLER (G.) et NETZEL (O.). Sur le phénol-trisazobenzène, 4, 1219.
- HEMMELMAYR (F. von). Sur l'onocérine (onocol), 4, 1152. — Sur l'élatérine, 4, 1476.
- HEMPEL (W.). La manipulation du lait, 4, 144.
- HENDERSON (A.). Voy. PATTERSON (T.).
- HENDERSON (G. G.). Contrib. à la chimie des terpènes. L'oxyd. du limonène par le chlorure de chromyle, 4, 1001.
- HENDERSON (G. G.) et GALLETLY (J. C.). Les réact. de qq. métaux chauffés en présence d'ammoniaque, 4, 1396.
- HENDERSON (L. J.). Représentation graphique des équilibres entre les ac. et les bases en sol., 4, 1473.
- HENLE (F.). Sur le bis-diazoanhydride de la dioxy-3.6-quinone, 4, 688. — Contrib. à l'étude du triquinoyl, 4, 708. — Sur les dér. halogénés du tricétocyclopentane, 4, 1071.
- HENNING (H.). Voy. TRAUTZ (M.).
- HENRICH (F.). Etude sur la radio-activité des sources thermales de Wiesbaden, 4, 201. — Sur les oximes stéréoisomères de la dypnone et de la benzyldène-acétophénone, 4, 692.
- HENRICH (F.) et THOMAS (W.). Act. du diazobenzène sur l'ac. glutaconique et sur le glutaconate d'éthyle, 4, 146.
- HENRIET (H.) et BOUYSSY (M.). Sur l'origine de l'ozone atmosphérique et les causes de variat. de l'ac. carbonique, 4, 1175. — Sur une méth. volum. permettant le dosage simultané de l'ac. carbonique et des autres

- ac. de l'air atmosphérique, **3**, 1176.
- HENRIQUES (V.). La synth. de l'albume dans l'organisme animal, **4**, 1356.
- HENRIQUES (V.) et HANSEN (C.). Sur la signif. des amides d'origine végétale dans les échanges azotés de l'organisme animal, **4**, 1353.
- HENRIOT (W. M. K.) et WOLF (C. G. L.). Les échanges nutritifs azotés pendant l'intoxication par le benzène monobromé, **4**, 1370.
- HENRY (L.). Observations à l'occasion de l'isomérisation nitrreuse de l'alcool isobutylique, **3**, 220. — Sur les séries de « méthylation » de l'alcool éthylique, au point de vue de l'aptitude à l'isomérisation des éthers halogénés, **3**, 220. — Déshydratation directe du diméthylisopropylcarbinol, **3**, 344. — De l'action de l'ac. nitreux sur l'allylamine, **3**, 524. — Sur diverses synthèses réalisées à l'aide de composés renfermant le système chloro-carboné $(CH_3)_3CCl - C \equiv$, **3**, 559. — Observations au sujet de certains éthers acétiques, **3**, 799. — Observ. au sujet de la volatilité relative de divers groupes d'éthers acétiques, **3**, 1046. — Sur la volatilité comparée dans certains groupes de composés carbonés mixtes, **3**, 1046. — Sur les composés méthyléniques, **4**, 68. — Observation au sujet de la volatilité dans div. groupes de composés, **4**, 68. — Sur l'add. de l'ac. hypochloreux aux composés à soudure éthylique, **4**, 99. — Nouv. synthèses du pentaméthyl-éthanol et de l'hexaméthyléthane, **4**, 100. — Sur le pentaméthyléthane $(CH_3)_5C-C(OH) = (CH_3)_5$ et l'hexaméthyléthane $(CH_3)_6C-C(CH_3)_2$, **4**, 104. — Du brome comme réactif des alcools aliphatiques, secondaires et tertiaires, isomères, **4**, 139. — Du chlorure d'acétyle et de l'ac. chlorhydrique, en tant que réactifs différentiels des alcools monoatomiques aliphatiques de divers genres, **4**, 139.
- HENRY (T. A.) et AULD (S. J. M.). La présence de glucosides cyanogénétiques dans les matières alimentaires, **4**, 1571.
- HENSTOCK (K.) et WOOLLEY (B. E.). L'act. du pentachlorure de phosphore sur l'éther oxytriméthylsuccinique. Ac. diméthyl-1.2-cyclopropanedicarbonique-1.2 (ac. diméthyl-1.2-triméthylènedicarbonique-1.2, **4**, 1071.
- HENYON (J.). Voy. PICKARD (R. H.).
- HENZE (M.). Contrib. à l'étude du groupement fixateur de l'iode dans les protéiques iodés naturels. La constit. de l'ac. iodogorgonique, **4**, 314. — Sur la spongostérine, la cholestérine de *suberitis domoncula*, **4**, 1402. — Note sur la composition chim. de la substance de soutien de *Velella spirans*, **4**, 1443. — Recherches chim. sur des octopodes, **4**, 1443.
- HERAEUS (W. C.) et GEIBEL (W.). Sur une cause d'altération des creusets de platine, **4**, 333.
- HERDER (M.). Sur qq. nouv. réactifs généraux des alcaloïdes et leur emploi microchimique, **4**, 1656.
- HÉRISSEY (H.). Voy. BOURQUELOT (E.). — Voy. COUSIN (H.).
- HÉRISSEY (H.) et LEFEBVRE (C.). Sur la présence du raffinose dans le *taxus baccata*, **3**, 45.
- HERING (R.). Traitement des ordures des villes américaines, **4**, 1596.
- HERMAN (I.). Voy. BLAISE (E. E.).
- HERMANN (H.). Sur la précipitation des émulsions d'argile, **4**, 200. — Recherche qualitative de la silice colloïdale, **4**, 726.
- HERMS (P.). Voy. BILTZ (H.).
- HÉROLD (V.). Voy. SACHS (F.).
- HERSCHER (M.). Voy. GILBERT (A.).
- HERSCHMANN (F.). Voy. BLUMENTHAL (F.).
- HERTY (C. H.). Rotation optique des alcools dans le térébenthène, **4**, 1399.
- HERTY (C. H.) et DICKSON (W. S.). Huile volatile du *pinus serotina*, **4**, 1325.
- HERTZMANN (J.). Voy. ROSENHEIM (A.).
- HERVIEUX (C.). De la caractérisation de l'ac. glycuronique dans les urines, **3**, 349. — Voy. GAUTHIER (C.).
- HERWERDEN (M. van). Contrib. à l'ét. de l'act. du lab sur la caséine, **4**, 372.
- HERZ (W.) et ANDERS (G.). Sur la solubilité dans les mélanges de solvants, **4**, 739.
- HERZ (W.) et GUTTMANN (A.). Sur les combinaisons de l'oxydure de bismuth, **4**, 155.
- HERZ (W.) et MYLIUS (B.). Sur la vitesse d'add. de l'iode à l'alcool allylique, **4**, 1475. — Vitesse d'add. du brome à l'ac. cinnamique, **4**, 1620.
- HERZIG (J.) et TSCHERNE (R.). Sur la réso. et la galloflavine, **4**, 722.
- HERZOG (R. O.). Caractérisation de qq. substances importantes au point de vue physiologique, **4**, 878.
- HERZOG (R. O.). Voy. BECKER (C. T.).
- HERZOG (R. O.) et HERTH (F.). De l'action de qq. vapeurs sur la levure pressée, **4**, 376.

- HESS (E.). Voy. REITTER (H.).
 HESSE (O.). Contrib. à la connaissance des lichens et de leurs constituants caractéristiques, **4**, 1230.
 HESSENLAND (H.). Sur les alcoylidène-dihydrobenzènes dérivés du *p*-crésol, **4**, 1073.
 HEUBNER (W.). Voy. WILLSTAETTER (R.).
 HEUSE (E. O.). Voy. DEHN (W. M.).
 HEUSNER (K.). Voy. WILLGERODT (C.).
 HEWITT (J. T.) et MITCHELL (H. W.). Couleur et constitution des azoïques, **4**, 440.
 HEWITT (J. T.) et WALKER (N.). Dibromaminoazobenzène, **4**, 440.
 HEWITT (J. T.) et WINMILL (T. F.). Biiodure d'arsenic, **4**, 85.
 HEYL (F. W.). Voy. JOHNSON (T. B.).
 HEYNEMANN (H.). Voy. STOCK (A.).
 HIBBERT (H.). Voy. HANTZSCH (A.). — Voy. KNECHT.
 HICKEY (C. H.). Voy. BAXTER (G. P.).
 HICKMANS (E. M.). Voy. FINDLAY (A.).
 HIESTAND (O.). Voy. WINTERSTEIN (E.).
 HIGLEY (L. A.). Sur l'action du sodium et des alcoates de sodium sur les éthers de l'ac. acétique, **4**, 792.
 HILDEBRAND (J. H.). Déterm. des anions par la méth. électrolytique, **4**, 557.
 HILDEBRANDT (H.). Sur la manière dont se comportent dans l'organisme les phénylalcylamines et les bases ammoniées phénylalcylées, **4**, 361. — Sur la question de la production d'hydrogène sulfuré à partir de l'albumine et du soufre, **4**, 1587.
 HILDITCH (T. P.). La relation entre la non-saturation et l'activité optique. Les éthers menthyliques et bornyliques des ac. β -phénylpropionique, cinnamique et phénylpropionique, **4**, 1004.
 — Voy. COLLIE (J. N.).
 — Voy. DUNSTAN (A. E.).
 — Voy. SMILES (S.).
 HILDITCH (T. P.) et SMILES (S.). Influence de l'iodure mercurique sur la formation des iodures de sulfonium, **4**, 908.
 HILDT (L.). Voy. MARCHLEWSKI (L.).
 HILL (A. E.). Solub. relative des chlorure, bromure, iodure et sulfo-cyanate d'argent, **4**, 1107.
 — Voy. ROSANOFF (M. A.).
 HILL (E. A.). Index chim. du Patent-Office, **4**, 455.
 HILL (E. G.) et SIRKAN (A. P.). Une nouv. matière colorante extraite du nectanthes arbor tristis, **4**, 949.
 HILL (J. R.). Voy. JONES (H. O.).
 HILLEBRAND (W. F.). Sulfure de vanadium ou patronite, **4**, 569.
 HILLEBRAND (W. F.) et SCHALLER (W. E.). Minerais de mercure, **4**, 571.
 HILLMANN (O.). Voy. MICHAELIS (A.).
 HIMMELMANN (A.). Voy. HARRIES (C.).
 HINDRICH (G.). Sur les alliages de zinc et de cadmium, **4**, 1196.
 HINKEL (F. C.) et SHERMAN (H. C.). Expériences sur la sol. d'acétate cuivrique acide (réact. de Barfoed) comme moyen de distinguer le glucose du maltose, du lactose et du sucrose, **4**, 1021.
 HINRICHS (G.). Méth. nouvelle déterminant les poids atomiques de précision simultanément pour tous les éléments présents dans une seule réact. chim., **3**, 218. — Sur la commensurabilité des poids atomiques, **3**, 1175.
 HINRICHS (G.). Sur le dos. de l'aluminium dans les silicates, **4**, 727.
 HINTERLACH (E.). Voy. RUPE (H.).
 HIRD (J. M.). Voy. MORGAN (G. T.).
 HIRSCH (A.). Voy. SCHUCH (E. P.).
 HOBEIN (R.). Voy. BUSCH (M.).
 HOBNER. Dosage du tannin dans les vins blancs, **4**, 1102.
 HODGSON (T. R.). L'« équivalent d'oxygène » de l'huile de coco, **4**, 620. — Méth. pour la rech. de l'huile de coco dans le beurre, **4**, 621.
 HODSMAN (H. J.). Voy. COHEN (J. B.).
 HOEBEL (O.). Voy. BEHREND (R.).
 HOEBER (R.). Sur l'action des sels neutres, **4**, 1360.
 HOELLER (H.). Voy. FROMM (E.).
 HÖNIGSCHMID (O.). Sur le corindon artificiel, **4**, 472. — Sur les siliciures de molybdène, de tungstène et de tantale MoSi^2 , TuSi^2 , TaSi^2 , **4**, 473.
 HÖRIG (P.). Sur les dibromures des combin. propéniques aromatiques, **4**, 244. — Sur les dibromures de l'ac. pipéronylacrylique et de son éther, **4**, 445. — Remarque sur la communic. de J. Houben et K. Föhner sur les éthers-oxydes des alcoylglycolchlorhydrines et leurs transformations, **4**, 1323.
 HÖRLEIN (H.). Voy. KNORR (L.).
 HÖRTH (F.). Voy. HERZOG (R. O.).
 HÖSCH (A.). Sur la β -nitro et la β -aminophthalhydrazide, **4**, 1213.
 HOFBAUER (J.). Sur l'apparition de l'ac. glyoxylique au cours de la grossesse, de l'accouchement et de la période puerpérale, **4**, 375.
 HOFF (J. H. VAN T.). Voy. MEYERHOFFER (W.).
 HOFFMANN (F.) et ROTHE (R.). Sur un changement d'état du soufre solide, **4**, 425.
 HOFFMANN (K. B.) et PREGL (F.). Sur la coiline, **4**, 377.
 HOFMANN (K. A.). Sur les combinaisons cyanées du fer, **4**, 1034.
 HOFMANN (K. A.) et BUGGE (G.). Comparaison des nitriles et des isoni-

- triles dans leur manière d'être vis-à-vis des sels métalliques; contribution à la connaissance de la constil. des cyanures doubles, **4**, 445. — Sur le bleu de platine, **4**, 979. — Combinaisons de l'éthylcarbylamine avec le chlorure de cobalt, les chlorures ferreux et ferrique, **4**, 1315. — Méthylates ferriques cristallisés, **4**, 1402.
- HOFMANN (K. A.) et BURGER (O.). Sur les cobaltinitrites, **4**, 895. — Sur le néo-erbium, **4**, 976.
- HOFMANN (K. A.) et OTT (K.). Contrib. à l'ét. des sulfoxydes et des sulfones, **4**, 1497.
- HOFMANN (K. A.) et WOELFL (V.). Sur le plomb radio-actif et sur la réact. de Grignard comme procédé analytique, **4**, 418.
- HOHLWEG (H.) et MEYER (H.). Recherches quantitatives sur l'azote restant du sang, **4**, 1588.
- HOLDE (D.) et SLAWARZ (F.). Réponse à la communic. de R. Cohn: Sur l'hydrolyse du palmitate de sodium, **4**, 3. — Nouv. réponse à propos de l'hydrolyse du palmitate de sodium, **4**, 225.
- HOLDERMANN (K.). Sur l'oxycyanure de mercure, **4**, 1600.
- HOLLAND (W. W.). Voy. MORSE (H. N.).
- HOLLEMAN (A.) et EMVES (P. C. J.). Sur le nitrodibromobenzène vicinal (NO¹. Br-Br. 1.2.3) et sur la nitration de l'orthodibromobenzène, **3**, 1048.
- HOLLER (H.). Voy. FROMM (E.).
- HOLLMANN (R.). Sur le dédoublement des cristaux mixtes hydratés, **4**, 391.
- HOLMBERG (B.). Ethers-acides de l'ac. carbonique substitué par du soufre avec des acides-alcools aliphatiques, **4**, 575. — Sur l'ac. méthinetrithioglycolique, **4**, 1050. — Thioglycolates d'antimoine et d'étain, **4**, 1207.
- HOLMBERG (B.) et MATTISSON (K.). Contrib. à l'étude de qq. mercaptals acides, **4**, 1050.
- HOLMBERG (O.). Sur la prép. de l'oxyde de neodyme pur et sur deux nouvelles méth. de séparation des terres rares, **4**, 217.
- HOLMES (H.). Voy. FORSTER (M. O.).
- HOLMES (J.) et SAGEMAN (P. J.). Aggrégation moléculaire en sol. confirmée par les mél. aqueux d'ac. sulfurique avec les sulfates minéraux, **4**, 881.
- HOLMES (W. B.). Action de l'ac. chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse, **4**, 570.
- Voy. SMITH (A.).
- HOLMES (W. C.). Voy. BAXTER (G. P.).
- HOLPERN (M.). Voy. LANDAU (A.).
- HOMER (A.). L'action du chlorure d'aluminium sur le naphthalène, **4**, 163.
- HONIG (S.). Sur le dos. de l'ac. fluosilicique, **4**, 334.
- HOPPE (E.). Déterm. des dimensions des grains de la poudre de cacao, **4**, 1468.
- HOPPEL (J.) et BLUMENTHAL (R.). Equilibre dans le système: oxyde de potassium — Ac. chromique — Eau, **4**, 145.
- HORLEIN (H.). Voy. KNORR (L.).
- HORN (D. W.). Sur la déterm. des températures de dissociation, **4**, 746. — Sur les sels cupro-ammoniques, **4**, 770.
- HORN (D. W.) et BLAKE (S. A.). Sensibilité variable en colorimétrie, **4**, 831.
- HORN (M.). Voy. RUPP (E.).
- HORN (W. D.). Désécation des sucres bruts par le sous-acétate de plomb anhydre, **4**, 560.
- HOROWITZ (L. M.). Sur le chimisme de la digestion dans l'organisme animal, **4**, 370.
- HORSFALL (R. S.). Voy. GREEN (A. G.).
- HORST (C.). Voy. ZINCKE (E.).
- HORT. Sur l'emmagasinage du charbon, **4**, 380.
- HORTON (F.). Sur la décharge d'électricité négative du calcium chaud et de la chaux, **4**, 68.
- HOUBEN (J.) et ARNOLD (H. R.). Sur le sulfate de chlorométhyle, **4**, 851.
- HOUBEN (J.) et BRASSERT (W.). Sur l'ac. quinone-oxime-carbonique, **4**, 921.
- HOUBEN (J.) et FUHRER (K.). Sur les éthers oxydes des alcoylglycolchlorhydrines et leurs transformations, **4**, 1322.
- HOUBEN (J.) et POHL (H.). Sur les ac. carbithioiques. L'ac. acétique sulfuré CH³CSSH, **4**, 1403. — Sur les ac. carbithioiques. Acides propionique, butyrique, isovalérique et isocaproïque sulfurés, **4**, 1404.
- HOUGHTON (H. W.). Effet des matières colorantes sur qq. enzymes digestives, **4**, 623.
- HOUSEMAN (P. A.). Voy. TAFEL (J.).
- HOWARD (C. D.). Analyse de la crème glacée, **4**, 879. — Méth. de précipitation pour la détermination des huiles dans les matières odorantes et les prép. pharmaceutiques, **4**, 1387.
- HOWE (P. E.). Voy. LINCOLN (A. T.).
- HOYER (E.). Sur le dédoublement diastasique des graisses, **4**, 45.
- HUBBARD (J. L.). Voy. PHELPS (J. K.).
- HUBBARD (P.). Voy. CUSHMAN (A. S.).

- HUBNER (C.). Contrib. à la connaissance du « Schweißkohl », **4**, 1633.
- HUBNER (H.). Dérivés β -phényles de la quinoléine, **4**, 1246.
- HUBNER (J.). Recherche expérimentale sur le processus de la teinture, **4**, 165. — Nouv. réact. caractéristique du coton mercerisé, **4**, 1660.
- HUBNER (O.). Voy. VONGERICHTE (E.).
- HUDSON (C. S.). Multirotation du glucose, **4**, 753.
- HUDSON (C. S.) et BROWN (F. P.). Chaleurs de dissol. des trois variétés de sucre de lait, **4**, 1478.
- HUDSON (O. F.). Voy. BENGOUGH (G. D.).
- HUETTINGER. Voy. KREMANN.
- HUFNER (G.). Absorption d'azote et d'hydrogène par les sol. aqueuses, **4**, 1301.
- HUGOUNENQ (L.) et MOREL (A.). Hydrol. des mat. protéiques par HF, **3**, 87, 473. — Prép. et propr. du fluoro-aluminate de tyrosine, **3**, 474. — Sur l'emploi de HF comme agent d'hydrolyse des mat. protéiques et nucléoprotéiques, **3**, 612. — Nouv. constituants des mat. protéiques appartenant au groupe des ac. diamminés, **3**, 762. — Hydrol. de la pepsine, **3**, 885. — Sur un perfectionnement dans la technique d'hydrol. des mat. protéiques. L'emploi de l'ac. fluorhydrique et ses avantages, **3**, 1146.
- HUISMANN (J.). Voy. LAUFFS (A.).
- HUNKE (L.). Voy. ZINCKE (T.).
- HUNT (J. S.). Voy. DUNSTAN (A. E.).
- HUNTER (A.). Sur les combinaisons de protamines avec d'autres matières albuminoïdes, **4**, 1346.
- HUNTER (W. H.). Voy. TORREY (H. A.).
- HUTCHINS (E. B.) et LENHER (V.). Bismuth pentavalent, **4**, 297.
- HÜTTLINGER (A.). Voy. GUTBIER (A.).
- HOYBRECHTS (M.). Influence du fer et du manganèse dans le dos. du zinc par le procédé Schaffner, **3**, 346.
- I
- IBELE (J.). Voy. KENIGS (W.).
- IGNAKI (Ch.). Sur le mécanisme chim. de l'assimilation des protéiques, **4**, 47.
- IGUCHI (R.). Voy. KIKKOJI (T.).
- ILHINEY (F. C. M.). Méth. d'analyse des gommés, **4**, 1388.
- ILHINEY (F. C.), LANGMUIR (A. C.), TOCH (M.), WALLERSTEIN (M.) et GILL (A. H.). Analyse de la gomme laque, **4**, 619.
- INABA (R.). Sur la déterm. des graisses dans les fèces et dans qq. denrées alimentaires d'après la nouv. méth. de Kumagawa-Suto, **4**, 1389.
- INGLE (H.). Plusieurs notes sur la sol. de Wifs, **4**, 1455.
- Voy. WAKE (E.).
- INOUE (K.). Act. de l'oxyde de zinc ammoniacal sur le α -galactose et le β -arabinose, **4**, 577.
- INOUE (K.) et KONDO (K.). Sur la format. d'ac. lactique droit pendant l'autolyse des organes animaux, **4**, 1357.
- INTOSH (D. Mc). Chaleur de format. des composés à oxygène tétravalent, **4**, 1109.
- Voy. ELLIOTT (P. H.).
- Voy. STEELE (B. D.).
- INTOSH (D. Mc) et ARCHIBALD (E. H.). Les hydracides halogénés comme dissolvants et conducteurs : conductibilité et poids moléculaires des corps dissous, **2**, 420.
- INTOSH (D. Mc) et STEELE (B. D.). Les hydracides halogénés comme dissolvants et conducteurs : Tension de vapeur, densité, tension superf. et viscosité des dissolvants purs, **4**, 419.
- IORSITCH (J. J.). Prép. du monomagnésium — acétylène et synth. effectuées au moyen de ce corps, **4**, 281. — Prép. des zinc-mono alcoyles et leur emploi en synthèse, **4**, 1017. — Synthèses effectuées au moyen des composés halogénés du magnésium-acétylène, **4**, 1203. — Act. du bromure de magnésium-phénylacétylène sur l'éther dichloréthylé. Synth. de l'éther phénylacétylène monochloréthylé, **4**, 1558.
- IPATIEF (W.). Réactions catalytiques à hautes températures et à hautes pressions. Réduction catalytique, **4**, 223, 266, 845. — Réductions catalytiques en prés. d'oxydes métalliques, **4**, 266. — Réactions catalytiques à hautes temp. et sous fortes pressions. Déshydratation par l'alumine comme catalyseur, **4**, 846.
- IPATIEF (W.) et SDZITOWECKY (W.). Réactions catal. à hautes temp. et à hautes pressions. Isomérisation catalytique des butylènes, **4**, 223.
- IRVINE (J. C.) et MOODIE (A. M.). Dérivés du tétraméthylglucose, **4**, 985.
- IRVINE (J. C.) et WEIR (J.). L'applic. de la réduction de Baeyer à la benzène et à ses dérivés, **4**, 921.
- ISAAC (E.) et TAMMANN (G.). Alliages du fer avec l'étain et l'or, **4**, 154. — Sur la façon dont se comporte le fer

vis-à-vis du plomb, du bismuth, du thallium et du cadmium, **4**, 766. — Sur les alliages du fer et du platine, **4**, 767.

ISCOVESCO (H.). Les lipoides des globules rouges du sang. Prép., propriétés physiques, **3**, 719.

ISHAM (H.). Voy. DENNIS (L. M.).

ITALIE (L. van) et NIEUWELAND (C. H.). Sur les semences et l'huile de *Moringa pterygosperma*, **4**, 1640. — Sur le baume de copahu de Surinam, **4**, 1640. — Sur les semences et l'huile de sorbier des oiseaux, **4**, 1640.

IWANOFF (L.). Sur la synth. des combin. organiques du phosphore dans les cellules de la levure de bière morte, **5**, 42.

IZAR (G.). Voy. ASCOLI (M.).

J

JACKSON (C. L.) et CLARKE (L.). Act. du brome sur la diméthylaniline, **4**, 781.

JACKSON (C. L.) et LAURIN (R. D. Mac). Sur qq. dér. de la tétrachloro-o-benzoquinone, **4**, 783. — Sur la constit. des produits d'add. α et β des alcools à la tétrabromo-o-benzoquinone, **4**, 784. — Quelques dér. de la tétrachloro-o-benzoquinone, **4**, 786.

JACKSON (C. L.) et ZANETTI (J. E.). App. à extraction pour de petites quantités de matière, **4**, 880.

JACKSON (F. G.). Voy. LEWIS (N.). — Voy. RICHARDS (T. W.).

JACKSON (T.). Voy. FORSTER (M. O.).

JACOBS (W. A.). Voy. FISCHER (E.). — Voy. LEVENNE (P. A.).

JACOBSEN (C. L.). Voy. COEHN (A.).

JACOBSEN et LANDESEN. Emploi du palladium comme catalyseur en analyse élémentaire, **4**, 957.

JACOBY (E.). Voy. BLUMENTHAL (F.).

JACOBY (M.). Contrib. à l'ét. des diastases et des antidiastases, **3**, 1374, 1580. — Sur la manière dont se comporte dans le sérum sanguin l'ac. salicylique résorbé, **4**, 1577.

JACQUES (A.). Note sur la réaction entre le bromure d'éthyle et le chromate d'argent, **4**, 431.

JAEGER (C.). Voy. TAMBACH (R.).

JAEGER (E. M.). Sur les éthers-sels des acides gras avec les deux phytostérines de la graisse de Calabar, et sur les dér. analogues de la cholestérine, qui possèdent trois phases liquides stables, **4**, 225.

JAEGER (L. de). Sur la réact. de l'urine, **4**, 1444.

JAEGER (W.) et STEINWEHR (H. von). Remarque sur le travail de MM. W. Richards, L. J. Henderson et G. S. Forbes « sur l'élimination de la var. consécutive du thermomètre en calorimétrie », **4**, 402.

JAENECKE (E.). Nouv. mode de représentation des recherches de vant' Hoff sur la formation des dépôts salins, **4**, 146. — Note complémentaire sur la nouv. forme de représentation des rech. de vant' Hoff, **4**, 196. — Sur deux combinaisons chim. de trois métaux, **4**, 1306.

JALON (M.). Voy. FICHTER (F.).

JAMADA (K.) et JODLBAUER (A.). L'act. de la lumière sur la peroxydase et la sensibilisation de cette diastase par des corps fluorescents, **4**, 1375.

JAMES (C.). Sép. des terres yttriques, **4**, 474. — Les bromates des terres rares. Une nouv. méth. pour la séparation des terres yttriques, **4**, 836, 1115. — Sépar. des terres rares, **4**, 1532.

JAMES (T. C.) et SUDBOROUGH (J. J.). L'add. d'iode aux ac. acétyléniques, **4**, 115.

JAMIESON (G. S.). Qq. sels doubles et triples, formés par le nitrite de césium avec les nitrites d'Ag, des métaux alcalins et du Pb, **4**, 1117.

JAMIESON (G. S.), LÉVY (L. H.) et WELLS (H. L.). Dos. volumétrique du cuivre, **4**, 1383.

JANNASCH (P.) et HEIMANN (E.). Sur de nouvelles sépar. de métaux dans un courant de gaz chlorhydrique sec, **4**, 287. — Réfutation, **4**, 288.

JANNASCH et JILKE. Sur la volatilisation quantitative de l'ac. phosphorique dans ses sels par un courant de chlore chargé de tétrachlorure de carbone, **4**, 1018.

JANTSCH (G.). Déterm. du poids atomique de l'euporium, **3**, 1001.

JATAR (S. B.). Dos. volumétrique du fer et du chrome au moyen du chlorure titanéux, **4**, 1453.

JAUBERT (G. F.). Sur une nouv. format. d'alliages liquides de sodium et de potassium, **3**, 1126.

JAVILLIÈRE (M.). Voy. BERTRAND (G.).

JEANGARD (P.) et SATIE (C.). Remarques analytiques sur les essences de lavande, **3**, 155.

JEFFREYS (C. W.). Voy. WESTON (F. E.).

JENISCH (G.). Sur un nouvel indolinol, **4**, 279.

JENNY (G.). Voy. PICTET (A.).

JEROMIN (C.). Sur les alliages bismuth-cuivre, **4**, 1195.

JERUSALEM (E.). Voy. FUERTH (O. von).

- JESSEN-HANSEN (H.). Quelques remarques sur la méth. de Bang pour le dos. du sucre, **4**, 1594.
— Voy. SOERENSEN (S. P. L.).
- JILKE. Voy. JANNASCH.
- JOLDBAUER (A.). Voy. JAMADA (K.).
— Voy. ZELLER (M.).
- JOERGENSEN (G.). Sur le dos. de l'ac. phosphorique à l'état de phosphomolybdate, **4**, 727.
- JOHANNSEN (D.). Voy. STORMER (R.).
- JOHNS (C. O.). Voy. JOHNSON (T. B.).
— Voy. WHEELER (H. L.).
- JOHNSON (C. M.). Déterm. rapide du nickel en prés. de chrome, fer et manganèse, **4**, 610. — Déterm. du carbone dans les aciers, ferro-alliages et plombagines par l'emploi d'un four à combustion électrique, **4**, 1383.
- JOHNSON (F. M. G.) et BUCK (K.). Régulateur de pression pour courant de gaz, **4**, 1664.
- JOHNSON (J. M.). Voy. ACREE (S. F.).
- JOHNSON (T. B.). Voy. HEYL (F. W.).
— Voy. WHEELER (H. L.).
- JOHNSON (T. B.) et COLLUM (V. Mc.). Recherches sur les pyrimidines, **4**, 815.
- JOHNSON (T. B.) et HEYL (F. W.). Recherches sur les pyrimidines, synthèse du méthyl-4-uracile, **4**, 820. — Recherches sur les pyrimidines; synth. de l'ac. méthyl-4-uracile-acétique-5, **4**, 1159. — Rech. sur les pyrimidines. Action de ClP1 sur l'anilo-2-oxy-6-pyrimidine et synth. de l'anilino-2-pyrimidine, **4**, 821.
- JOHNSON (T. B.) et JOHNS (C. O.). Recherches sur le furfuran, **4**, 813.
- JOHNSON (T. B.), JOHNS (C. O.) et HEYL (F. W.). Rech. sur les pyrimidines; sur la nitro-5-cytosine et sa réduction en oxy-2-diamino-5,6-pyrimidine, **4**, 817.
- JOHNSON (T. B.) et LEWY (L. H.). Recherches sur les sulfocyanates et les isosulfo-cyanates, **4**, 778.
- JOHNSON (T. B.) et MEADE (H. A.). Acides ortho-, méta- et para-iodohip puriques, **4**, 787.
- JOHNSON (W. A.). Méth. pour l'examen rapide des prép. diastatiques, **4**, 1386.
— Voy. LONG (J. H.).
- JOHNSTON (J.). Les constantes d'affinité des électrolytesamphotères. Dérivés méthylés de l'ac. p.-amino-benzoïque et du glycocole, **4**, 1287.
- JONES (C.) et ROUILLIER (C. A.). Vitesse des migrations des ions du nitrate d'argent dans diff. solvants, **4**, 745.
- JONES (C.). Voy. RICHARDS (T. W.).
- JONES (H. C.). La composition approximative des hydrates formés par divers électrolytes en sol. aqueuse, **4**, 395. — La part de M. Biltz dans la théorie actuelle des hydrates, **4**, 1284.
- JONES (H. C.), BINGHAM (E. C.) et MASTER (L. Mc.). Sur la conduct. et le frottement interne des sol. de certains sels dans des dissol. mixtes : eau, alcools méthyllique et éthylique, acétone, **4**, 1289, 1290.
- JONES (H. C.) et MASTER (L. Mc.). Sur la conductibilité et la viscosité de certains sels en sol. dans l'eau, l'alcool méthyllique, l'alcool éthylique, l'acétone et dans les mél. binaires de ces solvants, **4**, 743.
- JONES (H. C.), LINDSAY (C. F.) et CARROLL (C. G.). Sur la conductibilité de certains sels dans les dissolv. mixtes : eau et alcools méthyllique, éthylique et propylique, **4**, 1288.
- JONES (H. C.) et PEARCE (J. N.). Sur la dissoc. au voisinage du point de congélation, **4**, 1106.
- JONES (H. C.) et UHLER (H. S.). Le spectre d'absorption de qq. sels en sol. non aqueuse, **4**, 753.
- JONES (H. C.) et VEAZEY (W. R.). Sur la viscosité des liquides et des sol. **4**, 744.
- JONES (H. O.). Voy. BUCKNEY (F.).
- JONES (H. O.) et HILL (J. R.). Le remplacement des radicaux alcooliques par des groupes méthyle dans les composés d'ammonium substitués, **4**, 1050.
- JONES (H. O.) et WOOTTON (H. A.). La composition chim. du pétrole de Bornéo, **4**, 431.
- JONES (L. W.). Deux α,β -dialcoylhydroxylamines isomères, **4**, 777.
- JONG (A. W. K. de). Différences individuelles dans la teneur en alcaloïdes des plantes de coca, **3**, 797.
- JOLIBOIS (P.). Voy. LEBEAU (P.).
- JOLLES (A.). Une méth. pour la déterm. quantit. des méthylpentoses, **3**, 732. — Sur la lévulosurie et sur la rech. du lévulose dans l'urine, **4**, 1654.
- JORDIS (E.). Sur la forme métallique des métalloïdes, **4**, 289. — Contrib. à l'ét. des silicates. Combinaisons de l'ac. silicique avec les alcalis; la prép. des silicates de soude cristallisés, **4**, 1177. — Au sujet de la critique de mes observations sur les silicates de fer faite par F. Ulffers, **4**, 1178.
- JORDIS (E.) et ROSENHAUPT. De l'action de l'oxygène sur les métaux, **4**, 571.
- JOVITSCHITSCH (M. Z.). Sur le déficit en carbone dans les prod. de la condens. de l'éthylène et de l'acétylène, **4**, 1118. — Sur les produits de condens. de l'éthylène et de l'acé-

- tylène sous l'influence de la décharge obscure, **4**, 1118.
 JUNGFLIECH et GODCHOT. Rech. sur les ac. lactiques actifs, **3**, 889.
 JUPTNER (H. v.). Sur les tensions de vapeur, **4**, 400.
 JURGENS (V.). Sur l'ac. *m*-toluïque, **4**, 805.
 JUST (G.). Etude cinétique de l'autoxydation du bicarbonate ferreux en sol. dans l'eau, **4**, 561.

K

- KAAS (K.). Voy. SKRAUP (Z. H.).
 KABACZNICK. Voy. SCHOLL (R.).
 KAHLBERG (L.) et BREWER (R. K.). Equilibre dans le système : nitrate d'argent et pyridine, **4**, 1327.
 KAHLBERG (L.) et KOENIG (R.). Chaleur latente de vaporisation et chaleur spécifique du silicate de méthyle, **4**, 1310.
 KAILAN (A.). Etherification des ac. oxybenzoïques par l'ac. chlorhydrique alcoolique, **4**, 13. — Sur la format. du chlorure d'éthyle, **4**, 78. — Etherif. des ac. dinitro-benzoïques par l'ac. chlorhydrique et l'alcool, **4**, 79. — Etherif. des ac. dioxy-benzoïques par l'ac. chlorhydrique alcoolique, **4**, 79. — Etherif. des ac. pyridine-mono-carboniques par l'ac. chlorhydrique alcoolique, **4**, 79. — Deshydratation de l'alcool par la chaux, **4**, 475. — Etherif. des ac. anisique et gallique par l'ac. chlorhydrique alcoolique, **4**, 488. — Etherif. des ac. α et β -naphthoïques par l'alcool et l'ac. chlorhydrique, **4**, 488. — L'etherif. des ac. *o*-, *m*- et *p*-nitrobenzoïques par l'alcool et l'ac. chlorhydrique, **4**, 693. — Sur l'etherif. de l'ac. cinnamique par l'alcool chlorhydrique, **4**, 1137. — Sur l'etherif. des ac. nitrocinnamiques par l'alcool chlorhydrique, **4**, 1138. — Sur l'etherif. de l'ac. phénylglycolique et de l'ac. benzoylformique, **4**, 1138.
 KALABOUKOFF (M.^{le} L.) et TERROINE (E. F.). Sur l'activation des ferments par la lécithine. — Action de la lécithine sur la lipase pancréatique, **3**, 175. — Sur l'action de la lécithine sur les ferments. Action de l'ovoléithine sur l'amylase, la trypsine et le lab, **3**, 399.
 KALININE (M. N.). Bromure de magnésium-isopropylacétylène et synthèses réalisées au moyen de ce corps, **1**, 1543.
 KAMETAKA (T.). Voy. WILLSTAETTER (R.).
 KAMMERER (H.). Voy. DIECKMANN (W.).
 KAMPSCHULTE (W.). Voy. MANCHOT (W.).
 KANN. Voy. FRIES.
 KANOLT (C. W.). Ionisation de l'eau à 0°, 18°, 25° par les mesures de conductibilité de l'hydrolyse du sel ammoniacal de dicétotétrahydrothiazol, **4**, 644.
 KARCJAG (L.). Voy. MARCKWALD (W.).
 KARL (G.). Voy. PICTET (A.).
 KAHSTEN (B. J.). Réactions des halogènes entre eux : systèmes chlore-brome et chlore-iode, **4**, 148.
 KARSLAKE (W. J.). Sur la prép. du ferricyanure de potassium, **4**, 763.
 KARSLAKE (W. J.) et MORGAN (W. J.). Qq. dérivés de l'ac. diméthyl-1,3-dinitro-benzène-2,6-sulfonique-4, **4**, 1320.
 KASSNER (G.). Contrib. à la connaissance de la diffusion des gaz, **4**, 1601.
 KASTLE (J. H.) et HARGUE (J. S. Mac). Sur la combustion du soufre dans l'air et dans l'oxygène, **4**, 754.
 KATAYAMA (M.). Nature de l'emploi d'amidon iodé, **4**, 1206.
 KAUFFMANN (H.). Divisibilité de la valence, **4**, 65. — Expériences de cours relatives à la théorie des auxochromes. Le groupe sulfonique comme fluorogène, **4**, 71. — La théorie des auxochromes et de la fluorescence. Réponse à M. Hantzsch, **4**, 71. — Relations entre la couleur et la constit. des ac., des sels et des éthers, **4**, 72. — Détermination magnéto-optique de l'état des dér. du benzène, **4**, 115.
 — Voy. SPIEGEL (L.).
 KAUFFMANN (H.) et BURR (K.). Dérivés de l'éther diméthylque de l'hydroquinone, **4**, 9. — Sur le tétraméthoxy-2,5,2',5'-stilbène, **4**, 18.
 KAUFFMANN (H.) et FRANCK (W.). Sur les empêchements stériques, **4**, 1617.
 KAUFLEER (F.). Cinétique des réact. consécutives, **4**, 387. — Sur la représentation dans l'espace des composés polynucléaires, **4**, 701. — Contrib. à la représentation stéréochimique des combin. polynucléaires, **4**, 1623.
 KAUFLEER (F.) et BOREL (H.). Cyclisations chez les dér. du diphenyle, du diphenylméthane et du diphenylthane, **4**, 1624.
 KAUFLEER (F.) et SUCHANNEK. Mésodérivés de l'anthracène, **4**, 19.
 KAUFLEER (F.) et THIEN (O.). Sur les ac. naphthalène-dicarboniques 2,6 et 2,7, **4**, 1508.
 KAYE (F.). Voy. SCHIDROWITZ (P.).

- KAYSER (G.). Méthyl-1-cyclohexanone-3-acétate d'éthyle-4, 4, 708.
- KEANE (C. A.) et BURROWS (H.). Autolyseur, app. pour le dos. automatique de l'ac. carbonique, 4, 1668.
- KRE (R. H. Mac). Sur la prép. de quelques cyanamides, 4, 778.
- KEEN (Wm. H.). Détermination volumétrique du zinc, 4, 1166.
- KEETMAN (B.). Voy. MARCKWALD (W.).
- KEHRMANN (F.). Sur un nouv. groupement atomique quinoïdique qui peut exister dans les combinaisons oniums, 4, 35. — Sur les dér. azoniums, 4, 1520.
- KEHRMANN (F.), GOTTRAN (H. de) et LEMANN (G.). Sur les azoxoniums dér. de la 3-naphthoquinone, 4, 1520.
- KEHRMANN (F.) et STERN (K. L.). Constit. de la rosindone et de l'isrosiadone, 4, 1157.
- KEHRMANN (F.) et WENTZEL (F.). Remarques sur la note de Gomberg : Tautoméris dans la groupe du triphénylméthane, 4, 1426.
- KEIM (P.). Voy. LIEBIG (H. von.).
- KELLER (O.). Voy. WINTGEN (M.).
- KEMPE (E.). Voy. ABDERHALDEN (E.).
- KEMPE (M.). Voy. ABDERHALDEN (E.).
- KENZIE (A. Mac) et MULLER (H. A.). La racémisation par les alcalis appliquée au dédoublement de l'ac. phénylglycolique en ses isomères optiquement actifs, 4, 920.
- KENZIE (A. Mac) et THOMPSON (H. B.). Mesure de la vitesse de saponification d's éthers 1-menthyles des ac. phénylglycoliques (mandéliques) stéréoisomériques, 4, 77.
- KENZIE (A. Mac) et WREN (H.). Etudes sur la synth. asymétrique. La synth. asymétrique des ac. tartriques optiquement actifs, 4, 436.
- KENVON (J.). Voy. PICKARD (R. H.).
- KEPPELER (G.). Etude sur le procédé de contact à l'oxyde de fer, 4, 1022.
- KERP (W.). L'ac. sulfureux dans les aliments, 4, 300.
- KERSCHBAUM (F.). Voy. KREMANN (R.).
- KESSLER (H.). Voy. WULFING (F.).
- KIESEL (A.). Essais avec le procédé de Stanek pour le dos. de la choline, 4, 1387.
- KISSLING (W.). Sur la condens. de l'éther acétylacétique avec la phénylurée, 4, 669.
- KIKKOJI (P.). Sur la prés. dans Cortinellus edodes, d'un diastase dédoublant l'ac. nucléique, 4, 347. — Sur l'ac. nucléique du placenta humain, 4, 1344. — Sur la prod. d'ac. lactique droit pendant l'autolyse des organes animaux, 4, 1344.
- KIKKOJI (T.) et IGUCHI (R.). Sur les bases puriques du placenta humain, 4, 375.
- KILIANI (H.). Sur la digitoxine, 4, 1325.
- KILIANI (H.), LOEFFLER (P.) et MATTHES (O.). Dérivés de la saccharine, 4, 1313.
- KILIANI (H.) et MATTHES (O.). Sur les ac. α -dioxylglutariques, 4, 231.
- KILIANI (H.) et SAUTERMEISTER (A.). Dérivés des sucres en C⁵ dérivant des méta-etparasaccharines, 4, 1313.
- KIMBALL (A. W.). Voy. ADAMS (G. O.).
- KING (P. E.). Voy. GREEN (A. G.).
- KINOSHITA (T.). Recherches comparatives sur qq. procédés de dos. du glucose, fondés sur le pouvoir réducteur de ce corps, 4, 1454.
- KIPPER (H. B.). Voy. TORREY (H. A.).
- KIPPING (F. S.). Voy. MARSDEN (H.).
- KIRPAL (A.). Conductibilité des éthers acides isomériques dérivés des ac. quinoïdique et cinchomérique, 4, 76.
- KIRSCHNICK (C.). Indicateur pour le dos. de l'ac. libre dans le chlorure de zinc, 4, 57.
- KLABER (W.). Voy. BOGERT (M. T.).
- KLAGES (A.). Sur les propr. optiques de qq. « styrolènes », 4, 437. — Sur les menthatriènes; contrib. à la déterm. de la constit. par voie optique, 4, 454.
- KLARFELD (H.). Voy. ZALOZIECKI (R.).
- KLASON (P.) et CARLSON (T.). Sur la saponif. alcaline des nitrates alcooliques et sur la constit. de l'ac. azotique, 4, 847.
- KLATTE (F.). Voy. BUCHNER (E.).
- KLEIN (D.). Voy. LINCOLN (A. T.).
- KLEIN (J.). Sur la bromuration de la santonine, 4, 520.
- KLEINSCHMITT (A.). Hydrolyse de l'hordeïne, 4, 1352.
- KLEMANN (E.). Voy. BULOW (C.).
- KLEMPIN (P.). Etudes sur la diastase amylolytique de l'avoine, 4, 1579. — Voy. ARON (H.).
- KLEVER (H. W.). Voy. STAUDINGER (H.).
- KLIEGL (A.). Synth. de l'o.-nitrotriphénylméthane, 4, 998.
- KLOBB (T.). Recherches sur les glucosides de la linairé, 3, 858.
- KLOPSTOCK (H.). Voy. MICHAELIS (A.).
- KLOSTERMANN (W.). Voy. ZINCKE (T.).
- KNAFFL-LENZ (E. von.). Les acides diamminés de la coéline, 4, 377.
- KNECHT (E.). Trois expériences de cours, 4, 1036. — Déterm. volumétrique des chlorates, 4, 1453.
- KNECHT et HIBBERT. Le trichlorure de titane en analyse volumétrique, 4, 1020.
- KNOEVENAGEL (E.). Contrib. à la connaissance des deux modif. de l'o.-nitrotoluène, 4, 5.
- KNOEVENAGEL (E.) et BLACH (L.). Sur les prod. à poids moléc. élevé de

- condens. de l'acétone (condens. par les alcalis), 4, 1631.
- KNOEVENAGEL (E.) et BAR (H.). Sur les prod. à poids moléc. élevé de condens. de l'acétone (cond. ac.), 4, 1632.
- KNOEVENAGEL (E.) et SCHWARTZ (R.). Synth. d'une cétone ayant la compos. de la xylitone, $C^{12}H^{10}O$, 4, 1269.
- KNOOP (F.). Dégénération et constit. de l'histidine, 4, 321.
- KNORR (L.). Sur la morphine, 4, 1263, 1264, 1274.
- KNORR (L.) et HORLEIN (H.). Transf. du chlorocodide en pseudocodéine, 4, 526. — Sur une cinquième méthylmorphiméthine, 4, 527. — Sur la morphine. Isocodéine, isomérisée de la codéine, de l'isocodéine et de la pseudocodéine, 4, 535. — Sur la morphine; diméthoxy-3.4-aminophé-nanthrène-9, 4, 538. — Sur la morphine. Oxyméthylmorphiméthine (cé-todihydrométhylmorphiméthine), 4, 539. — Sur la morphine, 4, 1259. — Sur la morphine. Un nouv. chlorocodide, 4, 1271. — Relations entre l'isocodéine et la codéine, 4, 1272.
- KNORR (L.), HORLEIN (M.) et GRIMME (C.). L'allopseudocodéine, nouvel isomère de la codéine, 4, 1263.
- KNORR (L.) et ROTH (P.). Sur la morphine, 4, 1262.
- KNORR (L.) et WAENTIG (R.). Désoxy-codéine et désoxydihydrocodéine, 4, 1264.
- KNOX (L.). Voy. BAILY (J. R.).
- KOBERT (K.). Étude du réactif phloro-glucine-acide chlorhydrique, 4, 958.
- KOCH (O.). Voy. DECKER (H.).
- KOCH (W.). Contrib. à l'ét. des constituants sulfurés du système nerveux, 4, 1345.
- KOCKRITZ (A.). Alcoylidène-dihydro-benzènes dérivés des *o*- et *m*-xylénols as. et du pseudocuménol, 4, 1074.
- KOEHLER. Voy. BLAISE (E. E.).
- KELKER (A. H.). Voy. ABDERHALDEN (E.).
- Voy. FISCHER (E.).
- KENIG (R.). Voy. KAHLENBERG (L.).
- KENIGS (E.). Voy. FISCHER (E.).
- KENIGS (W.). Sur l'oxime de la *n*-méthylcinchotoxine et sa transposition par la réact. de Beckmann, 4, 521. — Sur les oximes de la *n*-méthylcinchotoxine et de la *n*-méthylcinchotine-toxine. Migration de Beckmann, 4, 1255.
- KENIGS (W.) et BERNHART (W.). Sur la *N*-*p*-oxybenzylpipéridine, 4, 1245.
- KENIGS (W.), BERNHART (C.) et IBELE (J.). Sur les bases tétrahydropyridiques, 4, 1239.
- KEROESKY (K. von). Voy. ABDERHALDEN (E.).
- KETZ (A.). Sur les comp. tricarboxy-cliques. Sur la synth. des ac. cyclopropane-carboniques, 4, 933.
- KETZ (A.) et HARTZER (A.). Sur les éthers dicarboniques des monocétones cycliques, 4, 707.
- KETZ (A.) et MICHELS (A.). Synthèses effectuées avec les éthers des ac. des cétones cycliques, 4, 705.
- KETZ (A.) et ZERNIG (W.). Action du chloroforme sur les groupes méthyléniques et méthéniques, 4, 264.
- KOURILOF (V.). Transition des corps cristalloïdes aux colloïdes, 4, 1538.
- KOURNAKOF (N.) et GEMTCHOJNY (S. F.). Combinaisons non définies du thallium avec le bismuth, 4, 1540.
- KOURNAKOF (N. S.) et KONSTANTINOF (N. S.). Composés du fer et de l'antimoine, 4, 976.
- KOURNAKOF (N. S.) et PODKOPIAEV (N. I.). Antimoniures de nickel, 4, 93.
- KOURSANOF (N.). Naphtènes phénylés. Sur qq. dér. du phénylcyclohexane, 4, 1562. — Naphtènes phénylés. Sur les carbures $C^{14}H^{10}$, 4, 1563.
- KOUSNETZOF (M. J.). Décomp. des hydrocarbures gazeux chauffés en prés. des métaux pulvérisés, 4, 840. — Nouvel exsiccateur pour dessécher les gaz, 4, 1104.
- KOUTCHÉROF (L. M.). Dibromo-isopentanes, 4, 1041. — Synthèses effectuées au moyen du bromure de magnésium-allylène, 4, 1544.
- Voy. KOHLSCHUTTER (V.).
- KOHLER (E. P.). De l'action des dér. organo-magnésiens sur les combinaisons non saturées, 4, 794, 796, 798, 1143.
- KOHLER (E. P.) et DOVER (M. V.). Diphénylcyclohexénone $+ C^2H^2MgBr$, 4, 799.
- KOHLSCHUTTER et BRITTELBANK. Sur les combinaisons de la thio-urée et des sels de cuivre, 4, 665.
- KOHLSCHUTTER (V.) et KOUTCHÉROF (M.). Note sur les combin. ferreuses nitrosées, 4, 654.
- KOHN (M.). Prépar. d'amino-alcools à partir des méthylcétones non saturées, 4, 104. — Contrib. à l'étude de la diacétonamine, 4, 478. — Sur les dér. de la diacétonalcamine, 4, 110, 657.
- Voy. FRANK (A.).
- KOHN (M.) et GIACONI (J.). Prépar. d'amino-alcools en partant des cétones non saturées, 4, 106.
- KOHN (M.) et MORGENTHAU (O.). Sur les dér. de la diacétonalcamine, 4, 107, 109.
- KOHN (M.) et SCHLEGL (K.). Sur les dér. de la diacétonalcamine, 4, 108.

- KOHN (M.) et SCHMIDT (A.). Sur l'acide aminotriméthylacétique, **4**, 479.
- KOLB (A.) et FELDHOFFEN (A.). Sur le dos. du mercure par réduction de HgCl^2 à l'état de Hg^2Cl^2 , **4**, 336.
- KOLLOCK (L.) et SMITH (E. F.). Effet de l'ac. sulfurique sur le dépôt des métaux quand on emploie une cathode de mercure et une anode rotative, **4**, 558.
- KONDAKOF (J.). A propos de la nomenclature des dér. du camphane et du fenchane, **4**, 267. — L'alcool isofenchylique et ses dérivés, **4**, 1008.
- KONDAKOF (J.) et SCHINDELMEISER (J.). Phellandrène synthétique et naturel, **4**, 595. — Sur les dér. bornyliques et fenchyliques, **4**, 938.
- KONDO (K.). Voy. INOUE (K.).
- KONIGS (J.). Contrib. à l'ét. des membranes cellulaires des plantes, **4**, 1524.
- KONINCK (L. L. de). Sur la calcination des précipités de sulfate barytique, **3**, 344. — Sur la solub. et le lavage des précipités de sulfate plombique, **3**, 345.
- KONOVALOF (M.). Nitration des carbures saturés contenant deux groupes isopropyle et produits de la nitration, **4**, 98, 841, 842. — Recherches sur les composés azotés de la série du menthane, **4**, 1003. — Action de l'ac. azotique étendu sur les dér. halogénés des hydrocarbures, **4**, 1419. — Sur qq. dér. de l'ac. déhydrocamphénilique, **4**, 1227. — Nitration des carbures saturés contenant deux groupes isopropyles, **4**, 1541.
- KONOVALOF (M.) et MILLER (K.). Transformation spontanée de la benzophénone-oxime, **4**, 131.
- KONOVALOF (M.), MILLER (K.) et TITCHTCHENKO. Synthèse des alcools au moyen des composés organomagnésiens, **4**, 981.
- KONSTANTINOF (N. S.). Voy. KOURNAKOF (N. S.).
- KOOP (F.). Uae réact. colorée de l'histidine, **4**, 1455.
- KORSCHUN (G.). Sur la synth. de l'étherdiméthyl-2.5-éthyl-3-pyrrolcarbonique-4, **3**, 593. — Note sur la prép. de la méthyl- α -chloropropylcétone, **3**, 595.
- KOSTANECKI (St. von). Nouvelles synth. dans le groupe de la flavone, **4**, 504. — Sur deux mono-oxy- α -naphthoflavonols, **4**, 1149.
- KOSTANECKI (St. von) et LAMPE (V.). Sur la catéchine, **4**, 990.
- KOSTANECKI (St. von), LAMPE (V.) et MARSCHALK (C.). Synthèses de leucocoumarine-cétones, **4**, 502.
- KOTELMANN (P.). Dérivés nitrosés et aminés des pyrazolones-3, **4**, 718. — Sur le phényl-1 et le p-tolyl-1-méthyl-5-benzène-azo-4-pyrazol, **4**, 720.
- KOVACEVIC (J.). Action de l'iode de méthylmagnésium sur les alcools acétylpropylique et acétylbutylique, **4**, 478.
- KOZNIIEWSKI (T.). Voy. MARCHLEWSKI (L.).
- KRAEMER (A.). Sur la format. d'ac. oxalylamino-acétique par oxydation de la glycyglycine, **4**, 1488.
- KRAFT (D.). Sur le seigle ergoté, **4**, 1635.
- KRAFFT (F.). Sur l'emploi du vide pour dessécher les sels hydratés, **4**, 756. — Sur la distill. fractionnée dans le vide cathodique des paraffines normales à point d'ébull. élevé, retirées du lignite, **4**, 1475.
- KRAFFT (J.). Voy. DAMM (F.).
- KRAFFT (P.). Voy. LEY (H.).
- KRAIS (P.). Les nouvelles matières colorantes pour teinture et impression, **4**, 1023, 1535.
- KRASSOUSKY (K.). Sur la monochlorhydrine butylénique bisecondaire $\text{CH}^2\text{-CH(OH)-CHCl-CH}^2$, **3**, 221. — Sur l'ordre d'add. de l'ammoniaque aux α -oxydes organiques de structure asymétrique, **3**, 1005. — Sur l'add. d'acide chlorhydrique à l'oxyde d'isobutylène, **4**, 573.
- KRASSOUSKY (N.). Huile grasse des graines de nerprun cathartique, **4**, 907.
- KRAUS (C. A.). Solutions métall. dans des dissolv. non métalliques; 1° propriétés générales des sol. métall. dans l'ammoniaque liquide, **4**, 741. — Sol. des métaux dans les dissolvants non métalliques; formation de composés entre les métaux et l'ammoniaque, **4**, 1301. — Voy. FRANKLIN (E. C.).
- KRAUS (E.). Voy. BAMBERGER.
- KRAUS (P.). Dérivés de l'ac. diméthyl-dioxyglutarique, **4**, 1045.
- KRAUSS (R.). Voy. LIEBERMANN (C.).
- KREMANN. Sur une nouvelle exception de la règle de Carnelly et Thomson, **4**, 1. — Sur une action particulière des ions hydrogène dans la formation des alcoylsulfates acides à partir des sulfates neutres dans les systèmes hétérogènes, **4**, 2. — Cinétique de la formation d'éther par les dialcoylsulfates et l'alcool absolu, **4**, 201. — Sur l'équilibre binaire: ac. formique et eau, ac. acétique et eau, **4**, 467. — Sur l'emploi de la formule de van Laar pour déterminer le degré de dissociation des comp. fondus, **4**, 467. — Sur les déplace-

- ments catalytiques chez les éthers, 4, 1107.
- KREMANN et DECOLLE. Sur la bibasicité de l'ac. fluorhydrique, 4, 470.
- KREMANN et EHRLICH. Sur l'existence de combinaisons moléc. et d'hydrates à l'état liquide, 4, 467.
- KREMANN et HUETTINGER. Cinétique de la format. de l'hyposulfite au moyen du bisulfite et du soufre, 4, 467.
- KREMAN et KERSCHBAUM. Chaleur de format. du système H^+SO_4 , H^+O , 4, 468. — Solub. de l'iodure de potassium dans l'eau et de l'eau dans l'iodure de potassium à basse temp., 4, 1171.
- KREIS (H.). Recherches sur l'analyse des eaux-de-vie, 4, 59.
- KRIMBERG (R.). Sur les matières extractives du muscle, 4, 43. — Contrib. à l'ét. des matières extractives du muscle, 4, 1346, 1444.
- KROGH (A.). Sur la format. d'azote libre pendant les fermentations intestinales, 4, 42. — Sur les principes d'une ét. exacte de la respiration, 4, 1367.
- KRUEGER (F.). Sur une modif. particulière du lait par la soude ou la potasse, 4, 43.
- KRULL (F.). L'utilisation des chutes d'eau scandinaves, 4, 1456.
- KUESTER (W.). Sur l'hémopyrrol, 4, 278. — Contrib. à l'ét. de l'hématine, 4, 1358, 1402.
- KUESTER (W.) et FUCHS (K.). Sur un nouv. dér. cristallisé de l'hémine, 4, 1525.
- KUETTNER (S.). De l'infl. de la lécitine sur l'activité des diastases digestives, 4, 47. — Sur le dosage de la pepsine d'après Volhard, 4, 343.
- KÜHL (H.). Sur les combin. du sulfate d'antimoine avec les sulfates alcalino-terreux et le sulfate d'argent, 4, 297.
- Voy. WEINLAND (R. F.).
- KÜHLING (O.). Rectification, 4, (60).
- KÜHLING (O.) et BERKHOLD (O.). Influence d'une add. de chlorure sur la réact. entre le carbonate de baryum, le carbone et l'azote, 4, 900.
- KÜHN (G.). Voy. PAAL (C.).
- KUMAGAI (T.) et WOLFFENSTEIN (R.). Action du persulfate de potassium sur le β -crésol, 4, 1136.
- KUMAGAWA (M.) et SUTO (K.). Nouv. méth. pour le dos. de la graisse et des matières non saponifiables dans les tissus animaux, avec une critique de quelques méthodes usuelles, 4, 1388.
- KUNCHELL (F.) et RICHARTZ (A.). Sur la chloracétyl-1-chloro-2-aniline-4 et quelques-uns de ses dér. 4, 491.
- KUNZEL (A.) Voy. SCHOLL (R.).
- KUNZ-KRAUSE (H.) et RICHTER (R.). Sur quelques cyclogallipharates et sur la façon dont se comporte l'ac. cyclogallipharique avec le chlorure ferrique, 4, 595.
- KURBATOV (V.). Sur une nouv. forme polymorphe de l'iode, 4, 1175.
- KURNAKOW (N. S.) et POUCHINE (N. A.). Sur les alliages du plomb avec le thallium et l'indium, 4, 149.
- KURNAKOW (N. S.) et ZEMCZUZY (S. F.). Sur les all. du cuivre avec le nickel et l'or. Conductibilité électrique des sol. solides des métaux, 4, 214.
- KUSNETZOW (M.). Décomp. des carbures d'hydrogène gazeux par chauffage avec l'aluminium, 4, 901.
- KUSUMOTO (C.). L'excrétion de sulféthers par l'urine après introduction de salicine dans l'organisme du chien normal ou dépancréaté, 4, 1582.
- KUTSCHER (F.). Réplique, 4, 46. — La rech. de bases toxiques dans l'urine, 4, 331.
- Voy. ACHELIS (W.).
- KUTTENKENLER (H.). Progrès réalisés dans le domaine des matières alimentaires en 1905-1906, 4, 382.
- KYES (P.). Remarques sur la format. de lécitides, 4, 1374.
- KYM (O.). Quelques condensations avec l'urée; emploi de l'urée pour introduire les éléments de l'ammoniaque, 4, 597.
- KUZMA (R.). Voy. BRAUNER (B.).

L

LAAN (H. van der.). Recherches quantit. sur l'action du brome sur le toluène, 4, 121.

LAAR (J. J. van). Equation d'une courbe eutectique idéale dans un système ternaire, et son emploi pour le calcul du point de transformation de deux isomères en présence de leur sol., 4, 388. — Sur la forme des courbes de fusion des sol. solides (ou mélanges isomorphes) dans un cas particulier, 4, 333. — Sur la forme anormale des courbes de solub. explicable par la format. d'hydrates en sol., 4, 396. — Sur les dissociations endothermiques et exothermiques, 4, 1286. — De l'élévation anormale du point d'ébull. d'une sol. étendue, est-il permis de déduire l'état moléculaire du dissolvant? 4, 1295.

- LABBÉ (H.)** et **VITRY (G.)**. Les sulfo-éthers urinaires dans le jeûne, **3**, 45. — Les sulfo-éthers dans la bile et dans les matières fécales, **3**, 46. — Format. des dér. sulfo-conjugués au cours d'une digestion aseptique d'albumine, **3**, 174. — L'indicurie du lapin, **3**, 398.
- LABHARDT (H.)**. Voy. **ULLMANN (F.)**.
- LADENBURG (A.)**. Contrib. à la chimie du silicium, **4**, 40. — Sur l'isocoumarine. Azote asymétrique, **4**, 1246.
- LADENBURG (A.)** et **FISCHL (L.)**. Sur la racémie partielle, **4**, 564.
- LAFON (G.)**. Méth. rapide de dos. du glucose par la liqueur de Fehling, **3**, 43.
- LAINE (E.)**. Voy. **MUNTZ (A.)**.
- LALOUX (G.)**. Voy. **CHARABOT (E.)**.
- LAMB (A. B.)**. Voy. **MICHAEL (A.)**.
- LAMPE (V.)**. Voy. **KOSTANECKI (SIVON)**.
- LAMPFEL (H.)**. Sur la désamidoglobuline, **4**, 14.
- LANDAU (A.)** et **HOLPERN (M.)**. Contrib. à la chimie du liquide cérébro-spinal, **4**, 1450.
- LANDER (G. D.)**. Composés semiorthoxaliques mixtes, **4**, 122.
- LANDESEN**. Voy. **JACOBSEN**.
- LANDOLT (H.)**. Recherches sur les var. de poids accompagnant les transformations chimiques, **4**, 385.
- LANDSTEINER (K.)**. Voy. **DAUTWITZ (F.)**.
- LANG (H. v.)** et **HAITINGER (L.)**. Sur les nitrates des terres yttriques et sur le nitrate de cérium, **4**, 764.
- LANG (W. R.)** et **ALLEN (T. B.)**. Un appareil perfectionné pour le dos. rapide des sulfates et des sels de baryum, **4**, 952.
- LANGBEIN (H.)**. Recherches sur l'analyse calorimétrique du cacao, **4**, 619.
- LANGF (F.)**. Voy. **BOHRHARDT (L.)**.
- LANGF (M.)**. Voy. **WOHL (A.)**.
- LANGF (W.)**. Voy. **BORSCHKE (W.)**.
- LANGHELD (K.)**. Voy. **HARRIES (C.)**.
- LANGLET (A.)**. Sur les spectres d'absorption des terres rares, **4**, 1302.
- LANGLEY (R. W.)**. Composition de quelques graines comestibles de Chine, **4**, 734.
- LANGMUIR (A. C.)**. Voy. **ILHNEY (P. C.)**.
- LANGNESS (J.)**. Sépar. électrolytique des métaux par l'emploi d'une anode rotative, **4**, 558.
- LANTELME (E.)**. Voy. **NAUMANN (A.)**.
- LAPWORTH (A.)**. Formation et décomposition des oximes en prés. des ac. minéraux, **4**, 453.
- Voy. **CLARKE (R. W. L.)**.
- Voy. **BARRETT (E.)**.
- LAPWORTH (A.)** et **WECHSLER (E.)**. La réact. entre la cyanodihydrocarbone, le nitrite d'amyle et l'éthylate de sodium, **4**, 173. — Action du nitrite d'amyle et de l'éthylate de sodium sur la cyanodihydrocarbone. La constit. des produits, **4**, 1000.
- LARGUIER DES BANCLES (J.)**. Rech. sur les modif. physiques de la gélatine en prés. des électrolytes et des non électrolytes, **3**, 1055.
- LASH MILLER (W.)**. Un manostat, **4**, 144.
- LASKE (V.)**. Voy. **FRIEDLANDER**.
- LATTES (L.)**. Voy. **EMDDEN (G.)**.
- LATTEY (R. T.)**. Les tensions de vapeur de la triéthylamine, de la triméthyl-2.4.6.-pyridine et de leurs mél. avec l'eau, **4**, 1025. — Triéthylamine liquide, **4**, 1025.
- LATZKO (W.)**. Voy. **FICHTER (F.)**.
- LAUBE (E.)**. Sur de nouveaux dér. de l'antraquinone, **4**, 497.
- LAUFFS (A.)** et **HUISMANN (J.)**. La réact. de Baudouin sur l'huile de sésame rance, **4**, 340.
- LAURIN (R. D. Mao)**. Voy. **JACKSON (C. L.)**.
- LAUTSCH et TAMMANN (G.)**. Alliages de fer et de molybdène, **4**, 1180.
- LAVAL (J.)**. Divers cas de production simultanée des diméthylanthracènes-1.6 et 2.7, **3**, 524. — Production simultanée des diméthylanthracènes-1.6 et 2.7 dans l'action de CH_3Cl , de CHCl_3 et de $\text{C}^2\text{H}_5\text{Br}$ sur le toluène en prés. de AlCl_3 , **3**, 1050.
- LAWACZECK (P.)**. Voy. **TAFEL (J.)**.
- LAWRIE (J. W.)**. Sur la constit. des composés acétylidéniques, **4**, 773.
- LAWROW (D.)**. De l'action de la pepsine et du ferment lab sur des sol. concentrées de produits de la digestion pepsique des protéiques, **4**, 314. — Contrib. à l'ét. des coaguloses, **4**, 1342.
- LEAN (H. Mac)**. Nouveaux essais de prép. quantitative de choline à partir de la lécithine, **4**, 1440.
- LEATHER (J. P.)**. Voy. **ROSS (R.)**.
- LEBEAU (P.)** et **JOLIBOIS (P.)**. Sur les composés définis du silicium et du palladium, **3**, 1178.
- LEBEDEFF (A.)**. Action des courants alternatifs à haute fréquence sur la décomposition de l'eau oxygénée par le platine colloïdal, **3**, 56. — Sur l'assimil. du carbone par des bactéries oxydant l'hydrogène, **4**, 1366. — De l'action des courants alternatifs sur le pouvoir hydrolytique de l'amylase et des ac. minéraux, **4**, 1575. — Sur l'apparition de la formaldéhyde dans la fermentation alcoolique en l'absence de levure organisée, **4**, 1586.
- LE BLANC (M.)**. Dos. des lessives alcalines étendues partiellement car-

- bonatées, d'après la méth. de Winkler, **4**, 284.
- LE CHATLIER (H.) et WOLOGDINE (S.). Note sur la densité du graphite, **3**, 521.
- LEDUC (A.). Sur les poids atom. de l'azote, de l'oxygène et du carbone, **3**, 1000.
- LEEMANN (G.). Voy. KEHRMANN (F.).
- LEES (F. H.). Recherches sur la morphine, **4**, 946.
- LEES (N.) et THORPE (J. F.). Quelques dérivés de la phényl-2-naphtylène-diamine-1,3, **4**, 448.
- LEFÈVRE (C.). Voy. HERISSEY (H.).
- LEFÈVRE (K. U.) et TOLLENS (B.). Recherches sur l'ac. glycuronique, son dos. et ses réact. colorées, **4**, 1654.
- LEFMANN (G.). Contrib. à l'ét. des substances qui rendent toxique un sang d'espèce différente, **4**, 1445.
- LÉGER. Prép. du trichlorophénol-4.2.4.6, **3**, 503, 564. — Sur le trichlorophénol O11(1), Cl (2.4.6) et sa transformation en quinones chlorées, **3**, 578. — Sur l'aloésol tétrachloré, **3**, 1110. — Sur l'aloésol, phénol à fonction complexe préparé à l'aide de certains aloès, **3**, 1163.
- LEHMANN. Sépar. de matières colorantes par diffusion, **4**, 1030.
- LEHMANN (O.). Substances susceptibles de trois états liquides, un isotrope, et deux cristallins, **4**, 1292.
- LEHR (H.). Voy. THOMAE (C.).
- LEMKER (N.). Conductivité électrique et frottement intérieur des sol., **4**, 77.
- LEMOINE (G.). Décomp. des alcools sous l'influence catal. de la braise, **3**, 851, 935.
- LEMOULT (P.). Mécanisme de la réact. de PH^2 sur les sels halogénés mercuriques, **3**, 185. — Action du gaz PH^2 sur le chlorure et le bromure mercuriques, PHg^2Cl^2 et PHg^2Br^2 , **3**, 523.
- LENHER (N.) et WOLESSEY (E.). Azoture de sélénium, **4**, 294.
- LENHER (V.). Homogénéité du tellure, **4**, 1300. — Act. de div. chlorures anhydres sur le tellure et l'ac. tellureux, **4**, 1301. — Terres yttriques, **4**, 1302.
- Voy. HUTCHINS (E. B.).
- LENHER (N.) et NORTH (H. B.). Action des chlorures de thionyle et de sulfuryle sur le sélénium et l'ac. sélénieux, **4**, 294.
- LENTZ (F.). Acide diméthylodioxyadipique et dérivés, **4**, 1047.
- LENZ. L'analyse élémentaire par le procédé de Carrasco-Plancher, **4**, 457.
- LEOD (A. F. Mac). Sur l'aldol, le penta-érythrose et l'action de l'acétate de cuivre sur les hexoses, **4**, 775.
- LÉOPOLD (M.). Voy. DUECK (H.).
- LEROIIDE (J.). Voy. TASSILLY (E.).
- LEROUX (H.). Voy. BRETEAU (P.).
- LE ROY (G. A.). Recherche de l'ac. tartrique dans les cidres, **3**, 527. — Les nouveaux laboratoires d'Etat pour la répression des fraudes, **3**, 795.
- LESPIEAU (R.). Rectifications à un mémoire de M. Picha, **3**, 404. — Support pour mesures cryoscopiques dans les laboratoires de chimie, **3**, 613. — Sur l'alcool propargylique : hydrate et dérivés, **3**, 638.
- LESPIEAU et PARISELLE. Sur le propargylcarbinol, **3**, 1179.
- LESTER (J. H.). Une forme pratique de générateur de vapeur chauffé au gaz, **4**, 1536.
- LESTER (Mc. S.). Voy. ABDERHALDEN (E.).
- LE SUEUR (H. R.). Action de la chaleur sur les α -oxy-acides. Acide α - α' -dioxysébacique et ses dér. acétylés, **4**, 906.
- LETELLIER. Sur les propr. réductrices des composés organo-magnésiens, **3**, 1007.
- LETSCH (E.). Contrib. à l'ét. des constituants organiques du sérum, **4**, 1334.
- LEUCHS (H.) et MANASSE (W.). Sur l'isomérisation des éthers de l'ac. glycylglycine-carbonique, **4**, 1499.
- LEUCHS (H.) et SPLETTSTÖSSER (O.). Sur la δ -chloro- γ -valérolactone et qq. corps voisins, **4**, 229.
- LEVALLOIS. Voy. BOUVEAULT (L.).
- LEVENNE (P. A.) et MANDEL (J. A.). Sur l'origine de la cytosine produite pendant l'hydrolyse des ac. nucléiques animaux, **4**, 1452. — Sur la chimie des nucléoprotéides du foie, **4**, 1579. — Sur la prép. et l'analyse de qq. ac. nucléiques, **4**, 1579.
- LEVENNE (P. A.) et JACOBS (W. A.). Sur la prép. de l'isoleucine à partir des prod. de dédoublement des protéiques, **4**, 1452.
- LEVENNE (P. A.) et SLYKE (D. D. van). Sur la technique de la distill. des éthers d'ac. aminés au moyen de la pompe Geryk, **4**, 1577.
- LEVERKUS (C. O.). Voy. WULFING (F.).
- LEVIN (M.). Sur la théorie des influences de solubilité, **4**, 396.
- LEVITES (S.). La digestion des graisses dans l'organisme animal, **4**, 1342.
- LÉVY (L. H.). Voy. JAMIESON (G. S.).
- LÉVY (P.). Contrib. à la connaissance de la colophane américaine, **4**, 1015.

- LEVY (R.). Voy. ROSENHEIM (A.).
- LEWIN (L.). Sur les empoisonnements causés par les sels de chrome dans l'industrie, **4**, 380.
- LEWIN (M.). Voy. PÉTRENGO-KRITSCHENKO (P.).
- LEWIS (E. A.). Le rôle du chimiste dans les industries du cuivre et de ses alliages, **4**, 1459.
- LEWIS (G. N.). Chaleur spécifique des solides à volume constant; loi de Dulong et Petit, **4**, 562, 752. — Le potentiel de l'électrode à oxygène, **4**, 406. — Pression osmotique des sol. concentrées et lois des sol. parfaites, **4**, 1293. — Sur l'oxyde et le sous-oxyde d'argent, **4**, 430. — Format. de complexes, hydratation et couleur, **4**, 1297.
- LEWIS (G. N.) et WHEELER (P.). La conductibilité électrique des sol. dans l'iode liquide, **4**, 1290.
- LEWIS (H. F.). Effet de l'acétone sur les nombres de transport des chlorures de potassium et de sodium en sol. aqueuse, **4**, 647.
- LEWIS (N.) et JACKSON (R. F.). Polarisation galvanique d'une cathode mercurielle, **4**, 1295.
- LEWKONJA (K.). Sur les all. de plomb et de thallium, **4**, 150.
- LEWKOWITSCH (J.). Graisse de « Niam », **4**, 625. — La prép. synthétique du pétrole actif à partir des glycérides, **4**, 982. — Transf. d'une tri-oléine optiquement inactive en un glycéride et en un ac. optiquement actif, **4**, 1043. — La transf. de l'ac. oléique en matière première servant à la fabrication des bougies, **4**, 1599.
- LEWY (L. H.). Voy. FOOTE (H. W.). — Voy. JOHNSON (T. B.).
- LEY (H.) et GORKE (H.). Sur un app. pour l'obs. comparatives des phénomènes de fluorescence, **4**, 1664.
- LEY (H.) et KRAFFT (P.). Sur les sels métalliques anormaux des oxyamides et composés voisins. Contrib. à la théorie des sels métall. complexes internes, **4**, 7.
- LEY (H.) et MULLER (F.). Sur deux nouvelles classes de bases iminées fournissant des sels avec les métaux. Contrib. à la théorie des sels métall. complexes internes, **4**, 1490.
- LEY (H.) et WERNER (F.). Sur les sels métalliques complexes, anormalement colorés des imides, **4**, 7.
- LEZE (R.). Dosage de la matière grasse dans le lait écrémé, **3**, 349.
- LIDOF (A. P.). Sur l'azotimide ou diimide, **4**, 85. — Sur le dos. de l'azote dans les mél. gazeux, **4**, 138. — Dos. gazométrique de l'hydrogène contenu dans les subst. minérales et organiques, **4**, 730. —
- Sur l'existence de deux isomères du chlorure de cyanogène, **4**, 1555.
- LIEBERMANN (C.). Sur une base accessoire obtenue dans le traitement des alcaloïdes qui accompagnent la cocaïne, **4**, 1253.
- LIEBERMANN (C.) et KRAUSS (R.). Sur les colorants analogues à l'indigo, dérivés de l'isatine, **4**, 166.
- LIEBERMANN (C.) et LINDENBAUM (S.). Sur l'ac. xanthophanique, **4**, 1504.
- LIEBERMANN (C.) et TRUCHSAESS (H.). Sur l'ac. glaucophanique, **4**, 1505.
- LIEBERMANN (H.). Sur le groupe d'acides organiques azotés et sulfurés contenus dans l'urine normale de l'homme, **4**, 371.
- Voy. SIEGFRIED (M.).
- LIEBIG (H. von). Sur la condens. du benzène avec la résorcine, **4**, 274. — Lactones de l'ac. dioxy-2,4(3,5)-tritanique et de l'ac. *m*-oxytritanique, **4**, 1229.
- LIEBIG (H. von) et KEIM (P.). Lactone de l'ac. *m*-oxytritanique, **4**, 1228.
- LIEFMANN (E.). Voy. EMBDEN (G.).
- LIESEGANG. Sur les anneaux de diffusion, **4**, 1026.
- LIFSCHUTZ (J.). Sur l'oxyd. des cholestérines, **4**, 46. — Recherches sur l'origine et la format. de la cholestérine, **4**, 1314. — Les prod. d'oxydation de la cholestérine dans les organes animaux (os, sang), **4**, 1336.
- LIMMER (F.). Sur le platine cristallisé, **4**, 298. — Analyse du silicium du commerce. Sépar. du silicium de la silice, **4**, 1102.
- LINCK (G.). Sur le groupe du phosphore et de l'arsenic; réponse à MM. Stock et H. Erdmann, **4**, 1114.
- LINCOLN (A. T.), KLEIN (D.) et HOWE (P. E.). Corrosion électrolytique des laitons, **4**, 738.
- LIND (S. C.). Voy. BODENSTEIN (M.).
- LIND (S. C.) et TRUEBLOOD (B. C.). Méth. alcalimétrique pour doser le tungstène dans les aciers, **4**, 566.
- LINDENBAUM (E.). Voy. NAUMANN (A.).
- LINDENBAUM (S.). Voy. LIEBERMANN (C.).
- LINDER (E.). Le jaune de métanile comme indicateur sélectif, **4**, 1591.
- LINDGREN (J. M.). Voy. BARTOW (E.).
- LINDNER (J.). Sur la vitesse de décomp. de l'ac. malonique en acides carbonique et acétique, **4**, 480.
- LINDSAY (C. F.). Voy. JONES (H. C.).
- LINKE (G. L.). Voy. MICHAELIS (A.).
- LIPPICH (F.). Nouv. contrib. à la question de la vraie teneur moyenne en urée, de l'urine humaine, **4**, 342.
- LIPMANN (J. G.) et BROWN (P. E.). Pertes d'ammoniaque dans les bouillons de culture, **4**, 622.

- LIPPMANN (E. O. von). Chimie et physique dans Platon, 4, 1169.
- LIPPMANN (E.) et FRITZSCH (R.). Etudes dans la série de l'anthracène, 4, 699.
- LIPS (L. H.). Voy. WOHL (A.).
- LITTLEBURG (W. O.). Voy. PICKARD (R. H.).
- LITZENDORFF (J.). Sur l'emploi du « nitron » pour le dos. des nitrates dans le sol et dans les plantes, 4, 341.
- LIVACHE (A.). Sur l'emploi direct des copals dans la fabrication des vernis sans pyrogénéation préalable, 3, 1184.
- LIVINGSTON (J.), MORGAN (R.) et BENSON (H. K.). Sels hydratés fondus comme dissolvants dans la cryoscopie, 4, 562. — Déterm. des poids molécul. par les coefficients de partage, 4, 563, 749. — Les sels hydratés fondus employés comme solvants dans les déterm. cryoscopiques, 4, 750.
- LIVINGSTON (J.), MORGAN (R.) et OWEN (F. T.). Sels hydratés fondus en cryoscopie, 4, 649. — Emploi des sels hydratés fondus comme dissolvants dans les déterm. cryoscopiques, 4, 1172.
- LIVINGSTON (J.), MORGAN (R.) et WHORTER (J. E. Mc.). Déterm. de l'oxyde de carbone dans l'air atmosphérique, 4, 829.
- LJUNGAHL (M.). Voy. BANG (J.).
- LLEWELLYN (W. G.). L'effet de la chaleur sur le phosphore jaune au sein d'un courant de gaz ammoniac, 4, 567.
- LLOYD. Plusieurs analyses de lait condensé, 4, 958.
- LOBECK (M.). Voy. BULOW (C.).
- LOCKEMANN (G.). Voy. RECKLEBEN (H.).
- LÖB (L.). Recherches sur la coagulation du sang, 4, 51.
- LOBB (W.). Action de la décharge électrique tranquille sur le méthane humide, 4, 1118. — Sur la format. de peroxyde d'hydrogène par la décharge électrique tranquille, 4, 1395.
- LÖFFLER (K.) et GROSSE (A.). Sur la méthyl-3-conidine et sur qqs bases pyridiques, 4, 513. — Recherches sur la synth. de la conidine, 4, 515.
- LÖFFLER (K.) et GRUNERT (H.). Dédoublement de la phényl- α -picolylalkine en ses composants actifs, 4, 517.
- LÖFFLER (K.) et PLÖCKER (P.). Sur l'éthyl-2-conidine et sur qq. bases pipéridiques, 4, 511.
- LÖFFLER (P.). Voy. KILIANI (H.).
- LOW (O.). Sur la format. d'albumin dans les organismes inférieurs, 4, 1254.
- LÖWENSOHN (M.). Condens. de la γ -picoline avec l'o-nitrobenzaldéhyde, 4, 915.
- LEVY (A.). Voy. GILKIN (W.).
- LOHR (H.). Sur la dens. de l'essence de bois de santal, 4, 319.
- LOMBROSO (U.). Sur l'activité du pancréas ne sécrétant plus dans l'intestin, 4, 1361.
- LONDON (E. S.). Sur le chimisme de la digestion dans l'organisme animal, 4, 348, 355, 1338. — Voy. ABDERHALDEN (E.).
- LONDON (E. S.) et POLOWZOWA (W. W.). Sur le chimisme de la digestion dans l'organisme animal, 4, 1337, 1338.
- LONDON (E. S.) et SAGELMANN (A.). Sur le chimisme de la digestion dans l'organisme animal, 4, 377.
- LONG (J. H.). Augmentation de poids dans l'hydrolyse de la caséine, 4, 343. — Quelques phénomènes observés dans la digestion peptique des caséines, 4, 343. — Puissance de combinaison de la caséine avec certains acides, 4, 608. — Observations sur la stabilité de la lécithine, 4, 1313.
- LONG (J. H.) et GEPHART (F.). Emulsions de lécithine en présence de sels métalliques et de certains non-électrolytes, 4, 1314.
- LONG (J. H.) et JOHNSON (W. A.). Nature de la graisse des fèces, 4, 621.
- LORENZ (R.). La dissociation électrolytique des sels fondus, 4, 611, 645.
- LOSANITSCH (S. M.). Sur les dithiocarbamates aromatiques, 4, 160.
- LOSSEN (W.). Contrib. à l'ét. des ac. gras halogénés, 4, 662.
- LOTTERMOSER. Contribution à la prép. d'hydrosols et d'organosols des sulfures métall., 4, 884. — Sur la prép. des éléments colloïdaux, 4, 884. — Contrib. à l'étude de la formation des hydrosols et hydrogels, 4, 1031.
- LOVELACE (B. F.). Voy. MORSE (H. N.). — Voy. TINGLE (J. B.).
- LOW (H.). Déterm. de l'antimoine et de l'étain dans les alliages, 4, 336. — Méth. technique pour la déterm. du plomb dans les minerais, etc., 4, 1383.
- LOWE (F. H.). Voy. CROCKER (J. C.).
- LOWENSTEIN (L.). Nouv. méth. pour l'étude des équilibres gazeux à haute température, 4, 389. — Détermination de densités de vapeur par

- la méth. de Victor Meyer modifiée par Nernst, **4**, 398.
- LOWRY (T. M.) et MAGSON (E. H.). Etudes sur l'isomérisation dynamique. L'influence des impuretés sur la multirotation du nitrocamphre, **4**, 1005, 1006. — Note sur l'action du chlorure de carbonyle qui empêche les transf. isomériques, **4**, 1006.
- LUBLIN (J.). Dinitriles et nitrite d'amyle, **4**, 246.
- LUC (A. DE). Voy. REVERDIN (F.).
- LUDWIG (A.). Action des combinaisons organiques du magnésium sur la phthalide, **4**, 192.
- LUKENS (H. S.) et SMITH (E. F.). Electrolyse des combinaisons halogénées des métaux alcalino-terreux, **4**, 731.
- LUKOMNIK (J.). Sur les plastéines, **4**, 51.
- LUMIERE et SEYEWETZ. Sur l'emploi de l'hyposulfite d'ammonium en photographie, **3**, 611. — Sur les phénomènes de précipitation et d'insolubilisation de la gélatine, **3**, 743, 760.
- LUNDBERG (J.). Etat des chromates et bichromates en sol. aqueuse, **4**, 1171.
- LUNDEN (H.). Sur les électrolytes amphotères, **4**, 407.
- LUNGE (G.). Sur le dos. de l'ac. carnique combiné dans l'eau, **4**, 1453.
- LUNGE (G.) et BERL (E.). Sur les oxydes de l'azote et la théorie du procédé de deux chambres de plomb, **4**, 56. — Réponse à F. Raschig, **4**, 378.
- LUSSANA (F.). Voy. ABDERHALDEN (E.).
- LUSTIG (F.). Voy. PRANDTL (W.).
- LUTHER (A.). Sur les combin. méthyléniques et qq. autres dér. des *m.* dioxybenzènes, **4**, 1616. — Voy. AHRENS (F. B.).
- LUTHER (R.). Sur l'add. d'indigo dans les titrages au méthylorange, **4**, 337.
- LUTHER (R.) et DOUGALL (F. H. Mac). La réaction entre les ac. chlorique et chlorhydrique, **4**, 391.
- LUTHER (R.) et GOLDBERG (E.). Contrib. à l'étude de la cinétique des réact. photochimiques : influence retardatrice de l'oxygène sur les chlorurations photochimiques, et sa relation avec l'induction, la déduction et l'activation photochimiques, **4**, 1296.
- LUTHER (R.) et RUTTER (T.). F. Contrib. à la connaissance des processus de réduction et d'oxyd. Réduction de l'ac. chromique, **4**, 196. — Dos. iodométrique des chlorates, **4**, 955.
- LUTHJE (H.). Voy. EMBDEN (G.).
- LWOFF (A.). Sur une réact. entre les composés diazoïques et les colorants azoïques, **4**, 1148.
- LYFORD (C. A.). Action du peroxyde de baryum et de l'eau oxygénée sur la formaldéhyde, **4**, 577.
- LYONS (R. E.) et BUSH (G. C.). Séléniure et tellure d'*x*-dinaphtyle, **4**, 1324.
- M**
- MAAG (R.). Voy. ULLMANN (F.).
- MAAS (J.). Voy. SAND (J.).
- MAAS (J.) et SAND (J.). Sels hexacyano-molybdiques, **4**, 1303.
- MABERY (C. F.) et MATHEWS (J. H.). Sur la viscosité et le pouvoir lubrifiant, **4**, 1474.
- MACLEAN WRIGHT (A.). Combustion spontanée de certaines espèces de laines, **4**, 634.
- MADERNA (G.). Voy. COFFETTI (G.).
- MAGSON (E. H.). Voy. LOWRY (T. M.).
- MAHOUX (J.). Voy. ASTRUC (H.).
- MAI (C.) et RATH (C.). Dos. colorimétriques de petites quantités de morphine, **4**, 1656.
- MAI (J.). Voy. BRESLER (H. W.).
- MAILHE (A.). Voy. SABATIER (P.).
- MAILLARD. Voy. FREUNDLER (P.).
- MAIRE (M.). Action des réactifs azotés de la fonction cétone sur les cétones chloréthylées et vinyliées, **3**, 272. — Sur qq. réactions des cétones β -chloréthylées et vinyliées, **3**, 280. — Voy. BLAISE (E. E.).
- MAJIMA (R.) et CHO (S.). Sur les constituants principaux de la laque du Japon, **4**, 1509.
- MAKOTETSKY (A.). Analyse simplifiée des métaux du premier groupe (de Mendeléeff) en prés. du magnésium, **4**, 1590.
- MAKOWKA (O.). Sur l'osmium, **4**, 1401.
- MALFITANO (G.) et MICHEL (L.). Sur l'hydrolyse du perchlorure de fer. Rôle de l'ac. chlorhydrique, **3**, 520. — Effet de la valence des ions négatifs, **3**, 1003.
- MAMLOCK (L.). Voy. WOLFFENSTEIN (R.).
- MANASSE (W.). Voy. LEUCHS (H.).
- MANDEL (J. A.). Voy. LEVENNE (P. A.).
- MANCHOT (W.). Sur la format. d'oxydes d'azote dans l'ozoniseur, **4**, 1333.
- MANCHOT (W.) et KAMPSCHULTE (W.). Sur l'action de l'ozone à l'égard de l'argent et du mercure métalliques, **4**, 431. — Sur les propriétés acides de l'ozone, **4**, 966.

- MANCHOT (W.) et ZECHENTMAYER (K.). Sur les combinaisons ferreuses du bioxyde d'azote, **4**, 654.
- MANDL (A.) et RUSS (F.). Sur la comb. de l'oxygène et du bioxyde d'azote, **4**, 890.
- MANNICH (C.). Sur le triphénylène, **4**, 1223.
- MANSFELD (J.). Voy. SCHOLL (R.).
- MANWARING (W. H.). Voy. ABDERHALDEN (E.).
- MAQUENNE (L.). Considérations sur la nature de l'empois d'amidon, **3**, 403.
- MARC (R.). Sélénium, action de la lumière et de la chaleur, **4**, 148.
- MARCELET (H.). Dos. de l'oxyde de carbone dans la fumée de tabac, **3**, 530, 556.
- MARCHLEWSKI (L.), HILDT (L.) et ROBEL (J.). Recherches dans le groupe de la chlorophylle, **4**, 1565.
- MARCHLEWSKI (L.) et KOZNIIEWSKI (T.). Recherches dans le groupe de la chlorophylle, **4**, 1566.
- MARCHLEWSKI et MOSTOWSKI (St.). Contrib. à l'étude du pigment sanguin, **4**, 354.
- MARCHLEWSKI (L.) et RETTINGER (J.). Sur la chimie du pigment sanguin, **4**, 1352. — Contrib. à l'ét. de l'hémopyrrol, **4**, 1567.
- MARCKWALD (W.). Sur le poids atomique du tellure, **4**, 754. — Remarques au sujet d'une note de M. F. Giesel sur le polonium, **4**, 1395.
- MARCKWALD (W.) et KARCJAG (L.). Sur le soi-disant hexachlorure de ditolane, **4**, 1622.
- MARCKWALD (W.) et KEETMAN (B.). Sur l'ionium, **4**, 889.
- MARCKWALD (W.) et METH (R.). A propos de la communic. de MM. Erlennmeyer jun. et C. Barkov sur les ac. cinnamiques stéréoisomériques, **4**, 1621. — Sur les cinnamates de brucine d'Erlennmeyer jun., **4**, 1621.
- MARCOTTE. Voy. GUYOT.
- MARIE (A.). Voy. TIFFENEAU (M.).
- MARIE (C.). A propos de la réduction de l'acide oléique par électrolyse, **3**, 202. — Sur l'oxydabilité du platine, **3**, 1004.
- MARKOVNIKOF (V.) et SMIRNOF (V.). Sur qq. dér. du β -méthyleyclohexane, **4**, 1628.
- MARKWALDER (J.). Action de l'aniline et de la *p*-toluidine sur l' α -bromopropylméthylcétone. Synthèse de dérivés *n*-phényles de la pyrrolidine et de la pyrrolidine, **4**, 597.
- MARQUIS (R.). Condensation des éthers α -bromés avec l'éther oxalique, **3**, 610.
- Voy. FREUNDLER (P.).
- MARSCHALK (C.). Voy. KOSTANECKI (St. von).
- MARSDEN (E. G.). Voy. GAZDAR (M.).
- MARSDEN (H.) et KIPPING (F. S.). Les dérivés organiques du silicium. La sulfonation de l'oxyde de benzyléthylpropylsilicyle et benzyléthylpropylsilicyle et du benzyléthylpropylsilicane, **4**, 867.
- MARSHALL (J.). Voy. DIMROTH (O.).
- MARSHALL (H.) et CAMERON (A. T.). Acide succinique et ses sels de potassium, **4**, 905.
- MARTIN (H. G.). Détermination du fer métal. en prés. de ses oxydes, **4**, 609.
- MARTINSEN (O.). Voy. STØRMER (R.).
- MARUM (A.). Sur les relations entre la teneur des organes en glycogène et l'acidose au cours du diabète phlorizique, **4**, 363.
- MARX (A.). Voy. EMBDEN (G.).
- MARX (K.). Voy. MEYER (R.).
- MARX (T.). Voy. BINZ (A.).
- MASSOL. Acidimétrie de l'ac. lévulique, **3**, 530.
- MASSON (O.). Action de l'eau oxygénée sur le cyanure de potassium, **4**, 940.
- MASSOT (W.). Les matières textiles en 1907, **4**, 635.
- Voy. MOSENTHAL (H.).
- MASTER (L. M.). Voy. JONES (H. C.).
- MATIGNON (C.). Formation et prép. du carbure d'aluminium, **3**, 249, 355. — Sur la dessiccation des gaz et l'emploi du sodium divisé, **3**, 353. — Sur une explosion produite par un réactif courant, **3**, 618.
- MATHERS (F. C.). Poids atomique de l'indium, **4**, 466. — Sépar. du fer et de l'indium, **4**, 1166.
- MATHERS (F. C.) et SCHLUEDERBERG (C. G.). Qq. nouveaux composés de l'indium, **4**, 1115.
- MATHEWS (J. H.). Voy. MABERG (C. F.).
- Voy. RICHARDS (T. W.).
- MATHEWSON (C. H.). Sélénure de sodium, **4**, 472.
- MATHEWSON (W. E.). Détermination analytique de la gliadine, **4**, 1168.
- MATHEWSON (W. E.) et CALVIN (J. W.). Méthode de dos. de l'eau oxygénée, des sels ferreux et d'autres réducteurs, **4**, 830.
- MATTER (O.). Sur la coloration de l'urine dans l'empoisonnement par le lysol, **4**, 365.
- MATTHES et RAMMSTEDT. Emploi de l'ac. picrolonique (dinitrophénylméthylpyrazolone) pour le dos. de qq. alcaloïdes, **4**, 959.
- MATTHES (H.) et STREIGERBERG (F.). Sur la composition des fibres brutes du cacao, **4**, 1531.

- MATTHES (O.). Voy. KILIANI (H.).
 MATTISSON (K.). Voy. HOLMBERG (B.).
 MAURENBRECHER (A. D.) et TOLLENS (B.). Recherches sur les hydrates de carbone du cacao, **4**, 1531. — Sur le thé, **4**, 1531.
 MAURER (E.). L'austénite, **3**, 1102.
 MAURI (L.). Voy. CANTONI (H.).
 MAURICE (H.). Voy. DHÉRE (C.).
 MAURON (L.). Voy. BISTRZYCKI (A.).
 MAUTHNER (J.). Contrib. à l'ét. de la cholestérine. Transposition du cholestène, **4**, 475.
 MAWROW (F.). Hypophosphite divanique, **4**, 764.
 MAY (O.). Recherches chimico-pharmacognostiques sur les fruits du *Sapindus Rarak* D. C., **4**, 1636.
 MAY (P.). L'origine de la couleur dans les comp. organiques, **4**, 533.
 MAYEDA (M.). Sur la rech. du tryptophane et de la phénylalanine, **4**, 322.
 MAYER (A.), SCHAEFFER (G.) et TERROINE (E.). Influence de la réact. du milieu sur la grandeur des granules colloïdaux, **3**, 218. — Recherches physico-chimiques sur les savons considérés comme colloïdaux, **3**, 1007.
 MAYER (E. W.). Sur le dos. du mangane par la méth. de Volhard simplifiée, **4**, 334.
 MAYER (F.). Voy. FREUND (M.).
 MAYER (M.). Sur l'action de l'hydrate d'hydrazine sur la dinitrophénylhydrazine-1.2.4, **4**, 1215.
 MAYER (P.). Sur une conjugaison asymétrique de l'ac. glycuronique, **4**, 1576. — Sur l'action physiologique de l'inosite, **4**, 1577.
 MAYER (W.) et TOLLENS (B.). Recherches sur le fucose, **4**, 435. — Sur la détermin. quantitative du fucose et des méthylpentosanes, **4**, 464.
 MAYERHOFER (E.). Condens. de la paradiéthylaminobenzaldéhyde avec la dibenzylcétone et la phénylacétone, **4**, 130.
 MAYRHOFER (J.). Sur le dos. de la magnésie dans les magnésites, **4**, 952.
 MAYS (K.). Sur la question des diastases du pancréas, **4**, 346.
 MDIVANI. Voy. WARYNSKI.
 MEADE (H. A.). Voy. JOHNSON (T. B.).
 MEBUS (A.). Voy. ERBAN (F.).
 MEDFORTH DAWSON (H.). Influence des électrolytes forts sur les phénomènes de partage, **4**, 1284.
 MEERBURG (P. A.). Sur l'hydrogel $\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}^{\text{III}}\cdot\text{CrO}^{\text{III}}_3$, **4**, 193.
 MEERWEIN (H.) et SCHROETER (G.). Sur les produits de nitration de l'ac. β -phénylglutarique, **4**, 246.
 MEIGEN (W.). Voy. FROMHERZ (K.).
 MEIGEN (W.) et SPRENG (A.). Sur les hydrates de carbone de la levure, **4**, 1312.
 MEISENHEIMER (J.). Voy. BUCHNER (E.).
 MEISTER (W.). Sur la constit. de l'ac. méthazonique, **4**, 1489.
 MELDOLA (R.) et HAY (J. G.). La diazotation des dinitro-anisidines et de leurs composés, **4**, 914.
 MENCHOUTKINE (B. N.). Sur les éthers des composés halogénés du magnésium, **4**, 190. — Combinaisons moléculaires des bromure et iode de magnésium avec les ald., les acétones et les acétals, **4**, 192. — Combinaisons des sels halogénés avec les ac. organiques (ueber krystallacidate), **4**, 224. — Influence des catalyseurs sur la format. des anilides, **4**, 933. — Sur les éthers des composés halogénés du magnésium, **4**, 1130. — Combinaisons du bromure et de l'iode de magnésium avec qq. dér. d'acides, **4**, 1607. — Combinaisons du bromure et de l'iode de Mg avec les dér. de l'ac. carbonique, **4**, 1609. — Combinaisons du bromure et de l'iode de magnésium avec l'aniline et la phénylhydrazine, **4**, 1536. — Combinaisons du bromure et de l'iode de magnésium avec les ald., les cétones et les acétals, **4**, 1545.
 MENDTHAL (E.). Acide monobromosuccinique, **4**, 662. — Ac. bromofumarique et bromomaléique, **4**, 664.
 MENIÈRE (P.). Nouv. méth. de dos. de la vapeur de mercure dans l'air, **3**, 1104.
 MERMOD (E.) et SIMONIS (H.). Sur qq. phtalides et méconines, **4**, 1221.
 MERMET. Exercices pratiques de chimie, matériel simplifié, **3**, 2.
 MERRIS (E.). Voy. SUTZER (A.).
 MERZBACHER (S.). Voy. DIMROTH (O.).
 MESTREZAT (W.). Origine physiologique du pouvoir saccharifiant de la salive, **3**, 399, 711. — Sur le pouvoir saccharifiant de la salive, **3**, 531. — Voy. VILLE (J.).
 METH (R.). Prép. d'un alcool butylique actif, **4**, 572. — Voy. MARCKWALD (W.).
 METZGER (F. J.) et BEANS (H. T.). Déterm. électrolytique du bismuth, **4**, 1383.
 METZGER (R.). Voy. SCHMIDT (J.).
 MEUNIER (J.). Sur l'analyse des mél. d'air ou de gaz ou vapeurs combustibles, **3**, 223. — Mécanisme de la combustion par incandescence, **3**, 472. — Sur la combustion des gaz par incandescence et sur qq. faits

- de cohésion gazeuse, 3, 564, 569. — Expér. de lampe incandescente, 3, 888.
- MEUNIER (L.) et SEYEWETZ (A.). Sur une nouv. méth. de tannage, 3, 761, 1184.
- MEURICE (A.). Cours d'analyse quantitative des matières minérales professé à l'Institut de chimie pratique de Bruxelles, 3, 999.
- MEURIN. Voy. GÉRARD (E.).
- MEUSSDORFFER (E.). Voy. BUSCH (M.).
- MEYER (A.). Voy. WAHL (A.).
- MEYER (E. von). Remarque sur le mémoire de J. Lublin : Dinitriles et nitrile d'amyle (J. Lublin), 4, 246.
- MEYER (F.). Action sur l'or du bioxyde de sodium et du bioxyde de baryum, 3, 220.
- MEYER (G. M.). Toxicité des matières colorantes dérivées de l'aniline, 4, 624.
- MEYER (H.). Nouv. méth. de prép. des amides d'acides maloniques ou acétylacétiques substitués, 4, 3. — Migration de groupes alcoylés dans la série pyridique, 4, 30. — Sur les empêchements stériques chez les ac. cinchoniques alcoylsubstitués, 4, 32. — Sur la question de la phénol-phtaléine, 4, 133. — Sur l'enchaînement des amino-acides aromatiques, 4, 788. — Sur la soi-disant phénylhydrazone de l'ac. salicylique, 4, 1138. — Sur les anilides, les anilo-acides et les pseudo-anilides, 4, 1139. — Déterm. de la constit. des dér. isomériques des ac. cétoniques orthocarboxylés, 4, 1147. — Sur l'arécaidine et l'arécoline, 4, 1248.
- Voy. HOHLWEG (H.).
- MEYER (H.) et TURNAU (R.). Action du chlorure de thionyle sur l'ac. quinaldique, 4, 32.
- MEYER (J.) et EGGELING (H.). Sur les hyposulfites, 4, 89.
- MEYER (K.). Sur la manière dont se comporte l'acétyl-glucosamine dans l'organisme animal, 4, 49. — Sur le mécanisme de l'hémolyse par la saponine, 4, 1588.
- MEYER (K.) et HANTZSCH (A.). Sur l'halochromie de la phénolphtaléine et de ses éthers, 4, 801.
- MEYER (R. J.) et ANSCHÜTZ (A.). Remarques sur les mél. de thorium et de cérium, 4, 427.
- MEYER (R. J.) et SCHWEITZER (A.). Dosage volumétrique et précipitation du cérium par le permanganate de potasse, 4, 286.
- MEYER (R.) et MARX (K.). Sur la constit. des sels de phtaléines, 4, 1436.
- MEYER (T.). Sur l'histoire de la tect. de Cellarius, 4, 1461.
- MEYERHEIM (G.). Voy. DIELS (O.).
- MEYERHOFFER (W.) et HOFF (J. J. VAN T.). Borates de calcium cristallisés, 4, 653.
- MEZGER (A.). Sur les boissons alcoolysées, 4, 382.
- MEZGER (R.). Voy. SCHMIDT (J.).
- MICHAEL (A.). Sur la démonstration réfractométrique de la constit. sous-oxyde de carbone, 4, 1310.
- MICHAEL (A.) et HAROLD (H. L.). « réaction à l'ammoniaque » pour la distinction entre les dér. énoliques et cétoniques, 4, 1385.
- MICHAEL (A.) et HARTMANN (R. N.). Sur la constit. de l'iode préparé au moyen de la mannite, 4, 222.
- MICHAEL (A.) et LAMB (A. B.). Sur l'isomérisation des ac. éthylcoumariques et éthylcoumariniques, 4, 790.
- MICHAELIS (A.). Recherches sur les pyrazolones-3, 4, 718. — Recherches sur la méthyl-1-phényl-3-pyrazolone-5, 4, 1085.
- MICHAELIS (A.) et HILLMANN (O.). Sur la méthylanilinoluidine, 4, 1062.
- MICHAELIS (A.) et KLOPSTOCK (H.). Sur les phényl-1-méthyl-3-benzamido-4-alcoyl-5-aminopyrazols, et sur le phényl-1-méthyl-3-diamino-4-5-pyrazol, 4, 1065.
- MICHAELIS (A.) et LINKE (G. L.). Sur la thiophénol-δ-chlorophosphine et ses dérivés, 4, 496.
- MICHAELIS (A.) et MIELECKE (G.). Sur les dér. nitrosés des pseudopyrines et sur les alcoyl-2-anilopyrines, 4, 1328.
- MICHAELIS (A.), RADEMACHER O. et SCHMIEDKAMPF (E.). Sur les pyrimidines de la bis-phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5, 4, 1092.
- MICHAELIS (A.) et SCHENCK (W.). Sur un nouv. procédé de prép. des oxy-3-pyrazolones-5 ou pyrazolidones aromatiques, 4, 1013.
- MICHAELIS (L.). Les affinités d'absorption de l'invertine de la levure, 4, 1373.
- Voy. ROMA (P.).
- MICHAELIS (L.) et EHRENREICH (M.). L'analyse des diastases par absorption, 4, 1582.
- MICHAELIS (M.). Voy. ABDERHALDEN (E.).
- MICHAUD (L.). Voy. EMBDEN (G.).
- MICHEL (L.). Voy. MALFITANO (G.).
- MICHELIS (A.). Voy. KOTZ (A.).
- MICKLETHWAIT (F. M. G.). Voy. MORGAN (G. T.).
- MIEG (W.). Voy. WILLSTAETTER (R.).
- MIELECKE (G.). Voy. MICHAELIS (A.).
- MIKUSCH (H.). Système $ZnO \cdot CO_2 \cdot H_2O$, 4, 1195.

- MILBAUER (J.). Sur le cyanure de platine-tétraméthylammonium, **4**, 153.
— Comparaison colorimétrique des sels de cuivre et de nickel, **3**, 884.
— Réact. des sels de praséodyme et de néodyme à la perle de borax et de sel de phosphore, **4**, 953. — Oxyd. de l'hydrogène par l'ac. sulfurique, **4**, 1299.
- MILBAUER et STANEK. Etudes colorimétriques sur le cuivre, **4**, 884.
- MILLAU (A. M.). Voy. PATTERSON (T. S.).
- MILLBERG (K.). Sur le grillage et l'extraction du cuivre des pyrites cuivreuses, **4**, 378.
- MILLER (K.). Voy. KONOVALOF (M. I.).
- MILLER (I.). Voy. MOORE (R. B.).
- MILLS (J. E.). Attraction moléc.; examen de sept éthers, **4**, 737.
- MINET (A.). Voy. CLERC (L.).
- MINGUIN. Act. optique des camphocarbonates d'amines de la série grasse et de la série aromatique, **3**, 476. — Etat, décelé par le pouvoir rotatoire, des camphocarbonates d'amines de la série grasse et de la série aromatique en dissol., **3**, 1052.
- MINZ (A.). Sur les toxolécithides, **4**, 1574.
- MITCHELL (H. H.). Voy. HEWITT (J. T.).
- MOEHLAU (R.). Sur la constit. du produit de condens. acétylé du benzène-azo- α -naphтол avec le tétraméthylaminobenzhydrol, **4**, 1149.
- MOELLER (W.). Voy. PFEIFFER (P.).
- MOEHNER (C. T.). Sur la matière organique de soutien du squelette des anthozoaires, **4**, 344, 1359, 1439.
- MOESER (L.). Voy. NAUMANN (A.).
- MOHR (E.). Quelles sont les substances qui renferment une liaison simple, carbone-azoté, pouvant être facilement rompue, **4**, 958.
- MOIR (J.). Nouveaux dér. du diphenol (dioxo-4': 4' diphenyle), **4**, 447.
- MOL (D.). Sur les éthers-sels-anhydrides simples d'acides organiques bibasiques saturés, **3**, 798.
- MOLINARI (E.). Nouv. réaction générale pour la distinction des liaisons multiples dans les combin. non saturées des séries grasse et aromatique, **4**, 1384.
- MOLL VAN CHAHANTE (J.). Recherches sur les corps qui jouent un rôle dans la synth. de l'ac. salicylique, **3**, 798.
- MOND (R. L.) et WILDERMANN (M.). Sur un nouv. chronographe perfectionné, **4**, 880.
- MONOD (O.) et MOREL (A.). Rech. de l'urobiline dans les liq. séreux, **3**, 231.
- MONTAGNE (P. J.). Sur les transpositions aromatiques intramoléculaires, **4**, 262, 263.
- MOODIE (A. M.). Voy. IRVINE (J. C.).
- MOOERS (C. A.) et HAMPTON (H. H.). Sépar. de l'argile dans l'analyse de l'humus, **4**, 1352.
- MOORE (B. E.). Etude spectroscopique des sol. de cuivre et de cobalt, **4**, 411.
- MOORE (C.). Voy. WILLSTAETTER (R.).
- MOORE (C. W.) et THORPE (J. F.). La format. et les réactions des composés iminés. La formation des dér. de l'hydrindène à partir de l'orthophénylènediacétonitrile, **4**, 871.
- MOORE (F. J.) et WOODBRIDGE (R. G.). Sels colorés des bases de Schiff, chlorhydrates des bases obtenues par condens. de la *p*-aminodiphénylamine avec les ald. aromatiques, **4**, 1495.
- MOORE (R. B.) et MILLER (I.). Sép. du fer et du manganèse, **4**, 1381.
- MOORE (T. S.). Une méth. pour la déterm. de l'équilibre en sol. aqueuse des amines des pseudo-acides, des pseudo-bases et des lactoses, **4**, 882. — Les constantes d'ionisation « vraie » et les constantes d'hydratation de la pipéridine, de l'ammoniaque et de la triéthylamine, **3**, 883.
- MORACZEWSKI (W. von). Sur une méth. de dos. de l'indol dans les fèces, **4**, 1387.
- MOREL (A.). Prés. de l'urobiline dans l'urine en été, **3**, 886. — Voy. MONOD (O.). — Voy. HUGOUNENQ.
- MORGAN (G. T.). La fabrication du nitrite de sodium, **4**, 1451.
- MORGAN (G. T.) et HIRD (J. M.). Les dér. diazoïques de la benzène-sulfonylbenzidine, **4**, 926.
- MORGAN (G. T.) et MICKLETHWAIT (F. M. G.). Les réact. des amines aromatiques et des para-diazo-imides, **4**, 927.
- MORGAN (G. T.) et WOOTTON (W. O.). Une série de sels diazoïques colorés dérivés de la benzoylnaphtylène-diamine 1 : 4, **4**, 450.
- MORGAN (R.). Voy. LIVINGSTON (J.).
- MORGAN (W. J.). Voy. KARSLAKE (W. J.).
- MORGENSTERN (O.). Voy. KOHN.
- MORRELL (R. S.) et BELLARS (A. E.). Sur quelques combin. de la guanidine avec les sucres, **4**, 113.
- MORSE (H. N.), FRAZER (J. C. W.) et DUNBAR (P. B.). Sur la pression osmotique des sol. de sucre de canne au voisinage de 5°, **4**, 748.
- MORSE (H. N.), FRAZER (J. C. W.) et LOVELACE (B. F.). Sur la pression

- osmotique et la cryoscopie des solutions de glucose, **4**, 747.
- MORSE (H. N.), FRAZER (J. C. W.) et HOLLAND (W. W.). La pression osmotique des sol. de sucre de canne au voisinage de 0°, **4**, 748.
- MORSE (H. N.), FRAZER (J. C. W.) et ROGERS (F. M.). Sur la pression osmotique des sol. de glucose au voisinage de 0°, **4**, 747.
- MORSE (W. F.). Effet de la température sur la respiration des pommes, **4**, 1390. — Destruction des ordures en Grande-Bretagne, **4**, 1596.
- MORUZZI (G.). Essais de prép. quantitative de choline à partir de la lécithine, **4**, 1440.
- MOSCATI (G.). Le glycogène dans le placenta humain. Marche et mécanisme de sa disparition après la délivrance. Signification médico-légale, **4**, 1343. — La teneur en glycogène des muscles humains et la diminution de cette teneur après la mort, **4**, 1347.
- MOSSLER (G.). Etude chimique de l'periodictyon glutinosum, **4**, 506, 709. — Sur l'élím. d'ac. cyanhydrique chez les amides des ac. α -bromés, avec formation d'ald. ou de cétones, **4**, 1127.
- MOSENTHAL (H.) et MASSOT (W.). Contrib. à l'étude du coton nitré, **4**, 331.
- MOSER (H.). Voy. BAUER (H.).
- MOSER (L.). Sur le peroxyde de cuivre, **4**, 212. — Dos. iodométrique du cuivre d'après Haen, **4**, 1383.
- MOSLOWITSCH (W.). Voy. DOELTZ (F. O.).
- MOSTOWSKI (St.). Voy. MARCHLEWSKI (L.).
- MOTT (W. R.). Voy. PATTEN (H. E.).
- MOUREU (C.) et VALEUR (A.). Sur la spartéine, **3**, 674. — Existence de deux méthylspartéines isomériques, **3**, 682. — Sur la spartéine; α et β méthylspartéines, **3**, 687. — Applic. de la réaction d'Hoffmann à la spartéine. Méthylhémispartéiène, **3**, 678. — Isomérisation des sels d' α -méthylspartéine, **3**, 692. — Modes d'obtention de l'iodhydrate d'isospartéine, **3**, 695. — Etude de l'isospartéine, **3**, 699. — Constit. des méthylspartéines et de l'isospartéine, **3**, 705.
- MOUTON (H.). Voy. DELEZENNEC (C.).
- MUIR (M. P.). Détermin. volumétrique du fer dans les composés ferriques, **4**, 611. — Acide permanganique, **4**, 894.
- MULDER (A.). Sur le nitrile α -anilido-isobutyrique et quelques-uns de ses dérivés, **4**, 132.
- MULLER (C.). Voy. BRAUN (J. von).
- MULLER (E.). Sur le peroxyde de cuivre et la décomposition catalytique des hypohalogénites par le cuivre, **4**, 213. — Voy. CROHNHEIM (W.). — Voy. CURTIUS (T.). — Voy. RICHARDS (T. W.).
- MULLER (F.). Voy. ARON (H.). — Voy. LEY (H.).
- MULLER (E. F.). Voy. DICKINSON (H. C.).
- MULLER (H.). Inosite, **4**, 904. — Cocosite, constituant des feuilles de Cocos nucifera et Cocos plumosa, **4**, 904. — La prés. de quercite dans les feuilles de Chamerops humilis, **4**, 904. — Voy. KENZIE (Mac).
- MULLER (J. A.). Sur une démonstration de la règle des phases de Gibbs, **3**, 1102. — Sur le dos. volumétrique du plomb dans ses minerais, **3**, 1131. — Sur le dos. de l'ac. chromique, **3**, 1133. — Recherches sur la scyllite, **4**, 1509.
- MULLER (P.) et ABEGG (P.). Acide borique, alcool amylique et eau, contrib. à la théorie chimique des sol., **4**, 1284.
- MULLER (P. Th.) et BROU (M.). Hydrol. des sol. étendus d'aluminate et de zincate de Na, **3**, 478. — Etude de l'hydrol. au moyen de la pile à oxyde de mercure, **3**, 807.
- MULLER (S.). Voy. STOBBE (H.).
- MULLER (W.). Voy. RONA (P.). — Voy. NAUMANN (A.).
- MUNTZ (A.) et LAINE (E.). Sur l'utilisation de la tourbe pour l'épuration des eaux d'égout, **3**, 528.
- MURAT. Sur les dér. du méthyl-1-cyclohexanol-2, **3**, 232. — Sur qq. dér. cyclohexéniques, **3**, 567.
- MURSCHHAUSER (H.). Voy. PRANDTL (W.).
- MYLIUS (B.). Voy. HERZ (W.).
- MYLIUS (F.). Sur la réact. de l'éosine présentée par les cassures fraîches du verre, **4**, 759.
- MYLIUS (F.) et GROSCHUFF (E.). Formation et altération des verres hydratés, **4**, 758.
- NAEGELI (W.). Voy. WILLGERODT (C.).
- NASINI (R.). Actions optiques des groupes atomiques non saturés, immédiatement voisins, **4**, 1394.
- NAUMANN, MÜSER (L.) et LUNDENBAUM (E.). Le pentoxyde de vanadium

N

- comme agent accélérateur d'oxyd., 4, 568.
- NAUMANN (A.) et MULLER (W.). Procédé de distill. pour le dosage de l'hydrolyse, 4, 199.
- NAUMANN (A.), MULLER (W.) et LANTELME (E.). Hydrol. du phénate de sodium, 4, 200.
- NAUMANN (A.) et RUCKER (A.). Procédés employés pour le dos. de l'hydrol., 4, 199. — Hydrolyse des sels ammoniacaux, 4, 200.
- NELSON (J.). Voy. FALK (K. G.).
- NEMSER (M. H.). Sur le chimisme de la digestion dans l'organisme animal, 4, 1342.
- NERKING (J.). Contrib. à l'étude de la moelle des os, 4, 1578. — La distribution de la lécithine dans l'organisme animal, 4, 1579.
- NERNST (W.) et WARTENBERG (H. v.). Sur la dissociation de la vapeur d'eau, 4, 1286. — Sur la dissociation du gaz carbonique, 4, 1286.
- NEUBAUER (E.). Voy. PORGES (O.).
- NEUBAUER (O.) et FLATOW (E.). Synthèse d'acides alcatoniques, 4, 312.
- NEUBERG (C.). La format. du pétrole, 4, 1309. — Electrolyses dans la série des sucres, 4, 1312. — Transf. diastatique de l'adrénaline, 4, 1377. — Relations entre l'isonite, corps cyclique et les sucres acycliques, 4, 1564. — Sur la question de la constit. de la phytine, 4, 1566. — Contrib. à la prép. de pétroles optiquement actifs, 4, 1601.
- NEUBERG (C.) et REWALD (B.). Sur des sels alcalino-terreux à l'état colloïdal et gélatineux, 4, 1538. — Sur les ac. *l*- et *d*-isocaproïques, 4, 1546.
- NEUBERG (C.) et ROSENBERG (E.). Transf. d'une trioléine optiquement inactive en un glycéride et en un ac. optiquement actifs, 4, 1315. — Sur les ac. gras résultant de la putréfaction des protéiques et sur les ac. valérianique et caproïque actifs, 4, 1369.
- NEUBURGER (A.). Sur le premier empoisonnement par l'oxyde de carbone, 4, 622.
- NEUKAM (K.). Voy. PAULY (H.).
- NEUMANN (B.). Sur les all. du cuivre, 4, 378.
- NEUMANN (C.). Voy. SIEGFRIED (M.).
- NEUMANN (M.). Un montage sur les hauts plateaux du Mexique central, 4, 629. — Sur le dédoublement des fonctions du Glover, 4, 1462.
- NEUSTADTER (V.). Sur un aldol dérivé de l'ald. méthylacétique et sur sa manière de se comporter vis-à-vis des alcalis, 4, 775.
- NEWTON (H. D.). Voy. GOOCH (F. A.).
- NICLOUX (M.). Dos. de petites quantités de chlorure d'éthyle pur, 3, 347.
- Voy. CAMUS (L.).
- NICOLARDOT (P.). Déterm. de la teneur normale en eau des peaux et cuirs, 3, 2, 166, 171. — Propriétés des sulfates de chrome, 3, 51. — Échantillonnage des cuirs. Anal. des cuirs hongroyés, 3, 408, 596. — Cuirs et peaux; échantillonnage, 3, 513. — Industrie des métaux secondaires et des terres rares, 3, 562. — Emploi du chlorure de soufre dans l'analyse des ferrosiliciums. — Sépar. de TiO_2 et SiO_2 par l'emploi de $CHCl_3$, 3, 1109.
- NICOLAS (E.). Rech. sur l'indoxyle urinaire, 3, 84. — Sur la rech. de l'indican dans l'urine, 3, 233.
- NIEHRENHEIM. Voy. SCHORK.
- NIEMENTOWSKI (V. St.). Act. de l'éther benzoylacétique sur l'ac. anthranilique, 4, 1517.
- NILMEYER (R.). Sur l'analyse du peroxyde de sodium, 4, 334.
- NIERENSTEIN (M.). Sur la question de la constit. du tannin, 4, 258.
- NIETZKI (R.) et BECKER (V.). Contrib. à la connaissance des matières colorantes oxaziniques, 4, 552.
- NIEUWLAND (C. H.). Voy. ITALIE (L. van).
- NIMEROWSKY (M.). Voy. GOLDBERG (I.).
- NIRDLINGER (S.). Voy. ACREE (S. F.).
- NOEL. Voy. SEYEWETZ (A.).
- NETZEL (O.). Voy. DEUSSEN (E.). — Voy. HELLER (G.).
- NOLL (H.). Sur la déterm. de la dureté et de l'ac. carbonique dans les eaux, 4, 956.
- NONOTTE (M.) et DEMANCHE (R.). Dos. de l'indol dans les cultures microbiennes, 3, 878.
- NORDLINGER (S.). Voy. ACREE (S. F.).
- NORRIS (J. F.). Sur les propr. des dér. basiques du carbone, 4, 1148.
- NORTH (H. B.). Voy. LENHER (W.).
- NOURRISSÉ (R.). Les droits industriels en matière d'heures supplémentaires du travail et régime des usines à feu continu, 3, 717.
- NOVER (W.). Remarque sur la note de Willstaetter « sur le noir d'aniline », 4, 1407.
- NOVICKY (A.). Voy. GLASSMANN (B.).
- NOYES (A.) et BRAY (W. C.). Système d'analyse qualitative pour les éléments communs, 4, 333.
- NOYES (A. A.), BRAY (W. C.) et SPEAR (E. B.). Système d'analyse qualit. pour les éléments communs; groupe de l'aluminium et du fer y compris le glucinium, l'uranium, le vanadium, le titane, le zirconium, le thallium, 4, 1380.

NOTES (W. A.). Poids atomique de l'hydrogène, 4, 986. — Choix de la valeur la plus probable pour un poids atomique : poids atomique de l'hydrogène, 4, 1112.

NOTES (W. A.) et WEBER (H. C. P.). Poids atomique du chlore, 4, 1112.

NERNBERG (A.). Sur l'iodothyrique, 4, 363.

O

ODERMILLER (J.). Le noyau benzénique, sa faculté de réact. et la valence de ses substituants et du carbone, 4, 201. — Influences d'orientation dans le noyau benzénique, 4, 1210. — Act. de l'ac. sulfurique sur le phénol, 4, 1492.

OCHS (F.). Voy. DIELS (O.).

ODDIE (A.). Voy. FOWLER (G. J.).

OESCHLIN (J.). Voy. HANTZSCH (A.).

OESTERBERG (E.) et WOLF (C. G. L.). La déterm. quantit. du soufre total dans l'urine, 4, 1594.

OFFE (G.). Voy. BEHREND (R.).

OFFER (T. R.). Sur la chitine, 4, 1339.

OLIE (J.). Sur le chlorure chromique vert à 10H²O, 4, 159.

OLIVI (G.). Recherches sur l'hypothermolyse, 4, 1345.

OMI (K.). Sur la manière dont se comporte la salicine dans l'organisme normal et en cas de diabète, 4, 1581.

OPOLSKI (St.). Sur les sels et les éthers des benzène sulfonitrilides, 4, 1407.

OPPÉ (A.). Produits de l'hydrol. de l' α -chloromorphide, 4, 1275.

OPPENHEIMER (S.). Sur l'excrétion d'alanine par les urines, 4, 366.

OPPLER (B.). Voy. ABDERHALDEN (E.).

ORLOW (E. J.). Sur les sulfocyanates complexes de mercure et de cobalt ou de nickel, 4, 92. — Nouv. synth. des benzylène-imines, 4, 123. — Introduction dans certaines amines primaires aromatiques des groupes CH²OH et CH²; prép. des composés ayant le caractère des imides, 4, 126. — Sur un isomère du diazo-amino-benzène, 4, 1133. — Sur la condens. de qq. oxyacides avec l'ald. formique sous l'influence de l'ac. picrique, 4, 1549. — Essais de condens. de l'éther acétylacétique et de l'ald. formique en prés. de la soude caustique, 4, 1550. — Ioduration des

phénols en prés. d'une sol. de borax et production du pseudo-iodoso-iodobenzène, 4, 1557.

ORLOW (N. A.). Sur un nouv. sel de néodyme, 4, 296. — Action du peroxyde d'osmium sur les sol. des iodures métalliques, 4, 298. — Sur le chromate d'or, 4, 298. — Dosages de traces de ruthénium dans les all. de platine, 4, 1102.

ORNDORFF (W. R.) et RAY (B. J.). Sur le résorcine-triazobenzène-2.4.6, 4, 309.

ORNSTEIN (G.). Prép. et propriétés des ac. β -méthyl- et β -méthyl- α -oxycinchoninique, 4, 523.

ORTHEY (M.). Dos. du carbone dans le fer et l'acier, 4, 1102.

ORTON (K. J.). Voy. REED (W. W.).

ORTON (K. J.) et REED (W. W.). Transformation isomère dans les dér. du benzène. Remplacement d'halogène par des hydroxyles dans les chlorobromodiazobenzènes, 4, 915.

OSBORNE (R. W.). Voy. GOOCH (F. A.). OSBORNE et HARRIS. La chimie des matières protéiques du grain de froment. Prép. des protéines en quantité suffisante pour l'hydrolyse, 4, 1015.

OSSENDOWSKY (A. M.). Sur deux sortes de moisissures cultivées au Japon et en Chine, 4, 1570. — Indices de réfraction de qq. huiles et graisses liquides vendues sur les marchés de l'Extrême-Orient, 4, 1600. — Pou. rotatoire de qq. huiles essentielles vendues sur les marchés de l'Extrême-Orient, 4, 1600.

OSTROMIRSKENY (S. von.). Action de l'ac. dichloracétique sur l'aniline et ses homologues, 4, 993. — Contrib. à l'ét. des deux modif. de l'orthonitrotoluène, 4, 1318.

OSTROMYSSLENSKY (I.). Sur les relations entre un solvant et la substance à dissoudre, 4, 1170. — Sur un solvant organique de quelques sortes de carbone, 4, 1198. — Sur un nouv. solvant de qq. matières albuminoïdes, 4, 1280. — Sur la constit. du benzène, 4, 1556.

OSTWALD (W.). Sur la sensibilité des oxydases animales à l'action de la lumière et sur les relations qui existent entre cette prop. et les phénomènes du phototropisme animal, 4, 1577.

OTT (K.). Voy. HOFMANN (K. A.).

OUCHAKOF (A.). Sur la réact. du peroxyde d'hydrogène et de la diphenylamine en sol. dans l'ac. sulfurique, 4, 1539.

OWEN (F. T.). Voy. LIVINGSTON (J.).

P

- PAAL (C.) et AMBERGER (C.). Sur les actions catalytiques des métaux colloïdaux du groupe du platine, **4**, 392.
- PAAL (C.) et GERUM (J.). Sur les actions catalytiques des métaux colloïdaux du groupe du platine, **4**, 393. — Sur les sol. colloïdales d'hydruure de palladium, **4**, 140f. — Sur l'hydruure de palladium, **4**, 1402.
- PAAL (C.) et KÜHN (G.). Sur le chlorure de sodium colloïdal, **4**, 963. — Sur le bromure et l'iodure de sodium colloïdaux, **4**, 964.
- PAAL (C.) et ZAHN (K.). Sur la diphenyl-1.1-glycérine, **4**, 1410.
- PAAR (S. W.). Hydrogène combustible du charbon, **4**, 618.
- PAGE (E. P.) et REES (W. J.). Déterm. de la valeur des argiles réfractaires, **4**, 876.
- PAKALNEET (A.). Voy. CENTNEHSZWER (M.).
- PALADINA (R.). Sur les réact. spectroscopiques et chimiques de la sécrétion colorée de *Aplysia punctata*, **4**, 1380.
- PALLADIN (W.). Les pigments respiratoires dans les plantes, **4**, 1431.
- PALMAER (W.). Voy. ERICSON-AUREN (T.).
- PALMER (H. E.). Voy. BROWNING (P. E.).
- PANAYEFF (J. von). Dérivés des ac. méthyléthyl- et méthyl-propyldioxyglutariques, **4**, 1045.
- PANCHAUD (L.). Voy. ULLMANN (F.).
- PANZER (T.). Substances à double réfraction provenant d'organes pathologiques, **4**, 1354.
- PAOLINI (V.). Sur un nouvel acide oxal-hydroxamique, **4**, 1405.
- PARISELLE. Voy. LESPIEAU.
- PARNAS (J.). Voy. WILLSTAETTER (R.).
- PARR (S. W.). Constantes variables du calorimètre Parr, **4**, 752. — Le peroxyde de sodium en analyse quantitative, **4**, 1381. — Sur la déterm. de la chaleur de combustion du charbon par la méth. de Parr, **4**, 1452.
- PARR (S. W.) et WHEELER (W. F.). Détérioration du charbon, **4**, 1534.
- PARSONS et BARNES. Dos. et séparation du glucinium, **4**, 726.
- PARSONS (B.). Les ordures des villes et leur traitement, **4**, 1595.
- PARSONS (C. L.). Terre à foulon; son applic. au blanchiment des huiles, **4**, 630. — Sol. dans un solide dissous, **4**, 740.
- PARSONS (C. L.), ROBINSON (W. O.) et FULLER (C. T.). Sulfates basiques solubles de glucinium, **4**, 761.
- PASCAL (P.). Sur qq. sels complexes du fer où le fer est masqué, **3**, 1002. — Sur une nouvelle série de sels ferriques ammoniacaux où le fer est masqué, **3**, 1002. — Sur le pouvoir réduct. des ferropyrrophosphates, **3**, 1102.
- PATERNO (E.) et VILLAVECCHIA (V.). Comptes rendus du 6^e Congrès international de chimie appl., **3**, 518.
- PATTEN (H. E.). Voy. CAMERON (F. K.).
- PATTEN (H. E.) et MOTT (W. R.). Courbes de décomp. du chlorure de lithium dans la pyridine et dans l'acétone; influence de l'eau, **4**, 1414.
- PATTERSON (T. S.). Une modif. de l'appareil Victor Meyer pour prendre les densités de vapeur, **4**, 879. — Remarques sur le travail de M. Ch. Winther « sur la théorie du pouvoir rotatoire », **4**, 1297.
- PATTERSON (T. S.), HENDERSON (A.) et FAIRLIE (F. W.). L'influence des solvants sur le pouvoir rotatoire des composés optiquement actifs. Influence de la constit. et du degré de saturation du solvant, **4**, 887.
- PATTERSON (T. S.) et MILLAU (A. Mc.). Sur une nouvelle méth. pour l'étude des transformations intramoléculaires, **4**, 413.
- PATTERSON (T. S.) et THOMSON (D.). Sur le pouvoir rotatoire des sol., **4**, 564.
- PAULY (W.). Recherches sur les changements d'état physique des colloïdes, **4**, 293.
- PAULY (H.) et NEUKAM (K.). Sur l'éther carbonique cyclique de la vinylpyrocatechine, **4**, 1410.
- PAVLOV (P. N.). Sur l'équilibre entre les phases liquide et cristalline, **4**, 961.
- PEARCE (J. N.). Voy. JONES (H. C.).
- PÉLABON (H.). Sur les combin. que le sélénium d'argent peut former avec les sélénures d'arsenic, d'antimoine et de bismuth, **3**, 1178.
- PELET-JOLIVET (L.). Sur la dissociation des combinaisons de colorants ac. aux colorants basiques par les matières adsorbantes, **3**, 525.
- PELET-JOLIVET (L.) et ANDRSEN (N.). Sur l'influence des ac. et des bases sur la fixation de colorants acides et basiques par la laine, **3**, 526. — Fixation de divers dér. d'un même colorant et explication de la teinture, **3**, 1094.
- PELET-JOLIVET (L.) et WILD (A.). Etude des matières colorantes en sol., **3**, 1087.
- PELTNER (E.). Voy. WOLFFENSTEIN (R.).

- PÉRARD (F.). Action du bromure de phényl-magnésium sur le second éther méthyl. de l'ac. paradiméthyl-amino-orthobenzoylbenzoïque, **3**, 1179.
- PERKIN (A. G.) et BLOXAM (W. P.). Indican, **4**, 947.
- PERKIN (A. G.). Ethers méthyliques de quelques oxy-anthraquinones, **4**, 1070.
- PERKIN (W.). Le pouvoir rotat. magnétique de l'hexatriène
 $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2$
 et ses relations avec celui du benzène et d'autres composés aromatiques; son pouvoir réfringent, **4**, 74.
- Voy. GARDNER (T. E.).
- PERKIN (W. H.) et ROBINSON (R.). Brésiline et hématoxyline. Synthèse de dérivés de l'hydrindène en rapport avec la brésiline et l'hématoxyline, **4**, 179.
- PERKIN (W. H.) et SIMONSEN (J. L.). L'action du tribromopropane sur le dérivé sodé du malonate d'éthyle, **4**, 115. — L'action du tribromopropane sur le dér. sodé du malonate d'éthyle. — Format. de l'ac. Δ^2 heptadiène-2-carbonique (ac. ψ -métatoluïque ($\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)^2\text{CHCO}^2\text{H}$), **4**, 117. — Expériences sur la synth. des terpènes. Synth. de la p-isopropylidèncyclohexanone et de ses dérivés, **4**, 937.
- PERMAN (E. P.). Réactions chim. entre les sels à l'état solide, **4**, 386.
- PERMAN (E. P.) et DAVIES (J. H.). Poids moléculaire du β -naphtol en sol. dans le naphthalène solide, **4**, 389.
- PERRIER (G.) et CAILLE (E.). Formation de mélanges d'isomères à point de fusion constant dans la réact. de Friedel et Crafts, **3**, 654, 1152. — Sur qq. dérivés de la phényl- β -naphtylcétone, **3**, 736.
- PERROT et TASSILLY (E.). Etude chim. d'une graminée saccharifère, « le Bourgou », **3**, 740.
- PÉTERS (A.). Voy. SCHULTZ (G.).
- PÉTERS (W.). Dérivés de l'ac. éthyldiméthyldioxylglutarique, **4**, 1046. — Sur des réact. à basse temp. (Sulfures et carbamates), **4**, 1404.
- PETERSEN (H.). Sur le partage des fonctions du Glover, **4**, 1462.
- PÉTRENGO (G. J.). Alliages de l'argent avec les métaux du groupe du fer (Fe.Ni.Co.), **4**, 149. — Alliages d'argent avec le plomb et l'étain, **4**, 149.
- PÉTRENGO-KRITSCHENKO (P.). Sur l'influence de la liaison cyclique sur la faculté de réact., **4**, 201.
- PÉTRENGO-KRITSCHENKO et LEWIN (M.). Sur la condens. des éthers acétone-dicarboniques avec les ald. en prés. d'ammoniaque et d'amines, **4**, 185, 1433.
- PÉTRENGO-KRITSCHENKO et TSONEF (P.). Condens. des éthers de l'ac. acétone dicarbonique avec la benzaldéhyde à l'aide de l'ammoniaque, **4**, 1154.
- PÉTRUSCHEWSKY (A.). Influence de la temp. sur le travail de la diastase protéolytique et de la zymase dans les cellules de la levure morte, **4**, 41.
- PFEFFER. Les moyens de transport des liquides de l'industrie chim. par voie ferrée, **4**, 631.
- PFEIFFER (P.). Contrib. à la théorie de l'hydrolyse, **4**, 643. — Constit. du chlorure pyridinochromique, **4**, 763. — Sur les sels diaquotétramine-chromiques, **4**, 897. — Sur les sels bisauochromiques, **4**, 974. — Sels hydroxypyridine chromiques. (Contrib. à la connaissance de la salification additive des hydrates métall.), **4**, 1185.
- PFEIFFER (P.) et MOELLER (W.). Sur la polymérisation du phénylpropionate d'éthyle, **4**, 1429.
- PFEIFFER (P.) et TILGNER (M.). Sels disulfocyanochromiques tétrammoniques, **4**, 1184.
- PFEIFFER (S.). Voy. RUPE (H.).
- PFEIFFER (W.). Expériences sur la synth. de l'ac. urique chez l'homme et chez le mammifère, **4**, 368.
- PHAIL SMITH (G. Mac.). Sur l'amalgame d'armonium, **4**, 426, 471, 771. — Réponse à M. Alf. Cohen (sur l'amalgame d'ammonium), **4**, 427. — Sur le déplacement réversible des métaux en sol. aqueuse, **4**, 741. — Sur la constit. des amalgames, **4**, 771. — Sur les amalgames des métaux alcalins, **4**, 1116.
- PHAIL SMITH (G. Mac.) et WITHROW. Prép. électrol. des amalgames, **4**, 296.
- PHELPS (J. K.) et HUBBARD (J. L.). Emploi de l'ac. succinique en alcalimétrie et acidimétrie, **4**, 283.
- PERSON (W. Mc) et DUBOIS (W. L.). Action de l' α -benzoylphénylhydrazine sur les dér. halogénés des quinones, **4**, 1323.
- PERSON (W. M.) et RUTH (W. A.). Huile de grain; son emploi possible dans la sophistication du lard et sa recherche, **4**, 621.
- PHILIPP (K.). Voy. FICHTER (F.).
- PHILIPP (M.). Sur le tannage au chrome, **4**, 637.
- PHILOSOPHOFF (P.). Sur le dos. du gaz carbonique dans le chloré électroly-

- lique et dans le chlorure de chaux, 4, 57.
- PICHA (M.). Une nouv. synth. de l'éther γ -monochloro-acétylacétique, 4, 234.
- PICK (E. P.) Voy. GLAESSNER (K.).
- PICKARD (R. H.) et KENYON (J.). Contrib. à la chimie des composés oxygénés. Combin. du cinéol, diphenylsulfoxyde, dérivés nitrosés et carbamides avec les acides et les sels, 4, 80.
- PICKARD (R. H.) et KENYON (J.). Le dédoublement de l'alcool octylique secondaire (méthylhexylcarbinol : Octane-ol-2), 4, 1041.
- PICKARD (R. H.) et LITTLEBURY (W. O.). Les alcools des séries hydroaromatiques et terpéniques. Dédoublement des alcools en leurs composants optiquement actifs et prép. des bornéols, 4, 1081.
- PICKERING (S. U.). Emulsions, 4, 1027. — La réact. des sulfates métall. et des alcalis caustiques, 4, 1036. — La chimie des bouillies bordelaises, 4, 1037.
- PICTET (A.). Recherches sur les alcaloïdes du tabac, 4, 1647. — Voy. BRESLAUER (J.).
- PICTET (A.) et JENNY (G.). Sur l'oxyde de brucine, 4, 544.
- PICTET (A.) et KARL (G.). Sur qq. anhydrides mixtes de l'ac. sulfurique, 3, 1114.
- PICTET (A.) et RILLIET (A.). Sur l'action de l'ald. formique et du chlorure de méthylène sur le pyrrol, 4, 377.
- PIERAERTS (J.). Diagnose du d-fructose en prés. de sucres naturels, 3, 966. — A propos de la diagnose des pentoses par l'orcine chlorhydrique, 3, 1157.
- PIEVERLING (V.). Oxycyanure de mercure, 4, 1608.
- PIGNET (P.). Voy. GUYOT (A.).
- PINCKNEY (R. M.). Voy. ALWAY (F. J.).
- PINCUSOHN (L.). Action des colloïdes sur les diastases, 4, 1377. — Voy. FULD (E.).
- PINNER (A.). Sur la pseudo-hydantoïne, 4, 717.
- PLATO (W.). Phénomènes de solidification des sels minéraux et de leurs mél. : solidification des sels purs et phénomènes thermiques qui l'accompagnent, 4, 387.
- PLOECKER (P.). Voy. LOEFFLER (K.).
- PLOHN (R.). Voy. COHN (P.).
- PLOTNIKOW (W. A.). Combin. du brome d'aluminium avec l'éther, 4, 1201, 1603. — Conductibilité électrique des mél. de brome et d'éther, 4, 1291. — Conductivité électrique des sol. non aqueuses, 4, 1545.
- PLUDDMANN (W.). Voy. WÖHLER (L.).
- PODA. Thermostat, 4, 384. — Mesure de la conductibilité électr. pour le contrôle des eaux, 4, 956. — Sur la pratique des déterm. cryoscopiques, 4, 1393.
- PODKOPAIEF (N. I.). Sur les all. du cobalt et de l'antimoine, 4, 917. — Voy. KOURNAKOF (N. S.).
- POGORGELSKY (Z. A.). Moyen commode de prépar. de l'isobutanol, 4, 1201.
- POHL (H.). Voy. HOUBEN (J.).
- POLLAK (J.). Sur l'élatérine, 4, 1476.
- POLLAK (J.) et GOLDSTEIN (J.). Sur un nouveau cas de migration d'alcoyle, 4, 672.
- POLLAK (L.). Sur la décomp. des acétylacétates avec sépar. d'acétone au contact d'extraits d'organes et de matières albuminoïdes, 4, 301.
- POLOWZOWA (W. W.). Voy. LONDON (E. S.).
- POLZENIUSZ (F. E.). Sur l'absorption de l'azote par le carbure de calcium, 4, 55.
- POMERANZ (C.). Sur le cyanure et l'iso-sulfocyanate d'allyle, 4, 777.
- POMMERENKE (H.). Sur la calcination du sulfate de zinc en prés. d'oxyde de zinc ; à propos de l'analyse rationnelle des blends grillées, 4, 345.
- PONS (C.). Recherches quantit. sur l'excrétion de l'ac. chondroïtine-sulfurique, 4, 559.
- POPE (W. J.). Voy. BARLOW (W.).
- POPE (W. J.) et BAILOW (W.). Sur la nature de la valence, 4, 385.
- POPE (W. J.) et GIBSON (C. S.). Les composés alcoylés de l'or, 4, 1101.
- POPOF (M. N.). Combinaisons complexes des composés organo-magnésiens avec les amines primaires, 4, 1209.
- POPOVICI (J.). Sur la dinitro-2-2'-benzoïne, 4, 19. — Nitration de la benzoylvanilline, 4, 491. — Sur les fluorures de gadolinium, de néodyme et de praséodyme, 4, 1115.
- PORAI-KOCHITZ (A. E.). Sur les propr. pigmentaires des comp. méthine-ammoniques, 4, 1567.
- PORCHER (L.). Sur le passage possible des chromogènes indoxylrique et méthylkétolique dans le lait chez la chèvre, 3, 176. — Act. de l'eau oxygénée sur l'indol, 3, 229. — Destinées de l'isatine dans l'organisme animal, 3, 229.
- PORGES (O.) et NEUBAUER (S.). Recherches physico-chimiques sur la lécitine et la cholestérine, 4, 1369.
- PORTEVIN (A.). L'équilibre du système nickel-bismuth, 3, 520.
- POSNER (T.). Contrib. à la connaissance des combin. non saturées. Sur

- l'act. de l'hydroxylamine libre sur les éthers de l'ac. cinnamique, **4**, 248. — Contrib. à l'ét. des composés non saturés. Add. des mercaptans aux ac. non saturés, **4**, 1504.
- POTTER (H.). Voy. GROSSMANN (H.).
- POUCHINE (N. A.). Force électromotrice et nature des all. métalliques, **4**, 1173. — Force électromotrice de contact et constitution chim. des all. métalliques, **4**, 1174. — Sépar. quant. de l'étain d'avec le manganèse, le fer et le chrome par le moyen de l'électrolyse, **4**, 1590. — Voy. KURNAKOW (N. S.).
- POUCHET (J.) et CHOUGHAK (D.). Sur le dos. du carbone, **3**, 75.
- POULENC (C.). Les nouveautés chimiques pour 1908, **3**, 715.
- POWER (F. B.) et SALWAY (A. H.). Les constituants de l'huile essentielle de muscade, **4**, 1096. — Examen chim. du *Micromeria Chamissonis*, **4**, 1153.
- POWER (F. B.) et TUTIN (F.). La const. de l'homoéridictyol. Une substance cristalline extraite des feuilles de l'*Eridictyon*, **4**, 175.
- POZERSKI (E.). Sur le calcium du suc intestinal, **3**, 846. — Sur le calcium du suc pancréatique, **3**, 847.
- Pozzi-Escot (E.). Recherche et dosage du nickel en prés. de quantités quelconques de cobalt, de fer et de manganèse, **3**, 526. — Le molybdate d'ammonium comme réactif du nickel, **3**, 775. — Molybdate double de nickel et d'ammonium, réponse à MM. Grossmann et Schück, **3**, 775. — Dos. du cobalt et du nickel, indépendamment l'un de l'autre dans une sol., **3**, 776. — Déterm. rapide du nickel en prés. du cobalt, **3**, 777. — A propos des molybdates de nickel et de cobalt, **3**, 1012. — Méth. de dos. volumétrique de l'acide tartrique dans les tartres et les lies, **3**, 1183.
- PRAETORIUS (A.). Sur la saponif. alcoolique des éthers de l'ac. benzène-sulfonique, **4**, 486.
- PRANDTL (W.) et LUSTIG (F.). Sur les combin. sélénées du vanadium, **4**, 208.
- PRANDTL (W.) et MURSCHHAUSER (H.). Sur le rochage des vanadates acides des métaux monovalents, **4**, 1187.
- PRATT (A. E.). Calcium; ses propr. et ses emplois possibles, **4**, 427.
- PRAEMER (A.). Sur les ac. pyrocatechine-carboniques, 257.
- PREGL (F.). Voy. HOFFMANN (K. B.).
- PREISWERK (E.). Voy. FICHTER (F.).
- PRETI (L.). Contrib. à l'étude de l'autolyse, **4**, 624. — Sur la précipitation spontanée, dans le lait, d'une combinaison de caséine, **4**, 1344. — Voy. FRANCHINI (G.).
- PREUNER (G.). Dissociation de l'hydrogène sulfuré, **4**, 742.
- PRIBRAM (H.). Voy. ABDERHALDEN (E.).
- PRIBRAM (R.). Sur le pouvoir rotat. des tartrates d'iodonium, **4**, 780.
- PRICE (T. S.) et TWISS (D. F.). La prép. électrolytique des bisulfures. Bisulfure dibenzylrique et bisulfure diéthylrique, **4**, 1058.
- PRIDEAUX (E. B. R.). Les volumes atomiques du phosphore, **4**, 891.
- PRINGSHEIM (H.). Sur la format. de l'alcool amylique de fermentation par la levure, **4**, 1528. — Influence de la const. chim. des aliments azotés sur les propr. de la levure, **4**, 1529. — La format. d'huile de fusel par divers champignons, **4**, 1376. — L'infl. de la const. chim. sur le pouvoir fermentatif de l'énergie de développ. de divers champignons, **4**, 1376. — Sur la production d'une moindre quantité d'huile de fusel et sur la collab. des bactéries dans la format. d'alcools supérieurs pendant la fermentation, **4**, 1587.
- PRITCHARD (P. M.). Notes sur la production de la vapeur, **4**, 1456.
- PROBST (H.). Voy. FICHTER (F.).
- PROST (A.). Voy. BARBIER (P.).
- PRYM (O.). Voy. ABDERHALDEN (E.).
- PRZIBRAM (H.). Le vert des sauterelles n'est pas de la chlorophylle, **4**, 714.
- PSCHORR (R.). Sur la const. de l'apomorphine, **4**, 529.
- PSCHORR (R.) et BUSCH (H.). Synth. du triméthoxy-3.4.8-phénanthrène, **4**, 533.
- PSCHORR (R.) et EINBECK (H.). Sur la const. de la morphine. Const. de l'oxyméthylmorphiméthine, **4**, 527. — Act. de l'ozone sur la thébaine, **4**, 1253.
- PSCHORR (R.), EINBECK (E.) et SPANGENBERG (O.). Transf. de l'apomorphine en triméthoxy-3.4.8-phénanthrène, **4**, 532.
- PSCHORR (R.) et HALLE (W. L.). Sur la const. de la morphotébaine, **4**, 534.
- PSCHORR (R.) et SPANGENBERG (O.). Oxyd. de la tribenzoylapomorphine, **4**, 531.
- PURVIS (J. E.) et WILKS (W. A. R.). L'infl. de la lumière et du cuivre sur la fermentation, **4**, 851.
- PYMAN (F. L.). Calmatamine, un nouveau glucoside, **4**, 456.

Q

QUIBELL (O.). Sur le lavage des moutons, 4, 634.

R

RABAUT (Ch.). Voy. ALOY (M.).
RABE (O.). Etude sur l'oxyde de thallium, 4, 768.

RABE (P.). Sur les formes isomères de la 3-méthylcyclohexénone, 4, 452.
— Dér. de la cincholoipone, 4, 525.
— Contrib. à l'étude des alcaloïdes du quinquina, 4, 724. — Sur la transf. de la narcotine en nornarcéine; contrib. à l'étude des quina-toxines, 4, 1253. — Sur les alcaloïdes du quinquina. Constit. de la cinchonine, 4, 1277.

RABE (P.) et SCHNEIDER (W.). Sur les propr. acides des amino-cétones, 4, 1243.

RACE (J.). Dos. de l'alcool et de l'extrait dans les alcools par la méth. réfractométrique, 4, 1653. — Analyse de la bière, 4, 1657.

HADEMACHER (O.). Voy. MICHAELIS (A.).

RAKOUSINE (A.). Le phénomène optique de Tyndall et son importance pour l'ét. du naphte, 4, 1540.

RAKOUSINE (M.). Modification du pycnomètre de Gintl, 4, 144.

RAKOWSKI (A.). Cinétique des réact. consécutives du premier ordre, 4, 1283.

RAMBERG (L.). Sur la prép. des ac. α -bromo-propioniques actifs, 4, 658. — Note sur l'ac. éthylthioglycolique, 4, 1480. — Sur les combin. platiniques de la phénylcarbyleamine et du benzonitrile, 4, 1491.

RAMSTEDT. Voy. MATTHES.

RAMSAY (W.). L'act. chim. de l'émanation du radium. Action sur l'eau distillée, 4, 73.

— Voy. CAMERON (A. T.).

RAMSBOTTOM (J. E.). Voy. CHAPMAN (D. L.).

RAND (A.). Voy. BIERRE (H.).

RANDALL (D. L.). Dos. des sels mercuriels par le permanganate de potasse, 4, 284.

RANKIN (J. G.). Voy. REVINGTON (S. M.).

RAPER (H. S.). Sur les peptones dérivées des albumines, 4, 50. — La condens. de l'acétaldéhyde et sa relation avec la synth. biochimique des ac. gras, 4, 902.

RAQUET (D.). Voy. CARON (H.).

RASCHIG (F.). Réponse à Lunge et Berl, 4, 142. — Sur la réact. du chlorure ferrique sur les phénols et du chlorure de chaux sur l'aniline, 4, 308. — Expérience de cours sur la chimie des composés inorganiques de l'azote, 4, 969.

RASKE (K.). Voy. FISCHER (E.).

RASSBACH (W.). Voy. SCHENCK (R.).

RASSMANN (W.). Phényl-3-pyrazolone-5 et dérivés, 4, 1086.

RASSOW (B.), BONGÉ et WALDEMAR (V.). Sur la nitration de la cellulose, 4, 959.

RATH (C.). Voy. MAI (C.).

RAY (B. J.). Voy. ORNDORFF (W. R.).

RAY (P. C.). Hypo-azotite mercuriel, 4, 900. — Nitrite cuivrique, 4, 900.

— Les nitrites doubles de mercure et des métaux alcalins, 4, 1038. — Les oxygénates d'argent mercurio-mercuriels et le remplacement isomorphe du mercure univalent par l'argent, 4, 1039.

— Voy. GANGULI (A. C.).

RAY (P. C.) et GANGULI (A. C.). La décomp. de l'ac. hypo-azoteux en présence des ac. minéraux, 4, 968. — La décomp. de l'hypoazotite mercuriel et de l'hypoazotite d'argent par la chaleur, 4, 972.

REBENSTORFF. Prép. d'une sol. normale d'ac. chlorhydrique au moyen d'ac. chlorhydrique gazeux, 4, 1101.

REBER (E.). Voy. BAMBERGER (E.).

RECKLEBEN (H.) et LOCKEMANN (G.). Sur la purif. de l'hydrogène, 4, 889.

RECKLEBEN, LOCKERMANN et ECKARDT. Action de l'hydrogène arsenié sur les sol. des sels de métaux lourds, 4, 892.

RECLAIRE (A.). Voy. BORSCHKE (W.).

REDGROVE (H. S.). Sur le calcul des constantes physico-chim., 4, 67.

REED (H. S.). Déterm. de l'ac. benzoïque dans les ketchups, fruits et cidres, 4, 878.

— Voy. SCHREINER (O.).

REED (W. W.). Voy. ORTON (K. J. P.).

REED (W. W.) et ORTON (K. J. P.). Le « transport » du brome dans la chloruration des bromanilines, 4, 913.

REES (W. J.). Voy. PAGE (E. P.).

REFORMATSKY (A. N.). Action de l'iode d'allyle et du zinc sur l'o-bromobutyrate d'éthyle; synth. de l'al-

- lylpropyldiallylcarbinol, 4, 101 ; synth. de l'allyléthylallylcarbinol, 4, 101. — Act. de l'iodeure d'allyle et du zinc sur l'α.-bromisobutyrate d'éthyle : synth. de l'allylisopropylallylcarbinol, 4, 102. — Sur la synth. des alcools monoatomiques saturés de la série $C_nH_{2n+2}O$, 4, 103.
- REFORMATSKY (S.). Voy. TSELTNER (J.).
- REH (A.). Sur l'ac. polypeptide-phosphorique (paranucléique) de la caséine, 4, 1360.
- REIFF (H. J.). Nouv. manomètre, 4, 383. — Sur la mesure de la pression lors d'une distill. dans le vide, 4, 561.
- REIMER (C. L.). Sur la prés. de la diérucine dans l'huile de colza, 4, 1126.
- REIMER (M.). De l'action des dér. organo-magnésiens sur les éthers cinnamylidéniques, 4, 800.
- REINDERS (W.). L'équilibre chim. entre les amalgames d'argent et une sol. de nitrates d'argent et de mercure, 4, 392.
- REISSERT (A.). Sur les combin. du mercure et des nitrotoluènes, 4, 857.
- REITTER (H.) et HESS (E.). Sur la prép. de qq. ortho-éthers, 4, 1126.
- REITZ (A.). Le lait dans les grandes villes, 4, 638.
- REITZENSTEIN (F.) et SCHWERDT (W.). Sur les relations entre la constit., la couleur et le spectre d'absorption dans les colorants du triphénylméthane, 4, 923.
- REMFY (P.) et DECKER (H.). Sur la quinquéléylphénylcétone, 4, 1248.
- RENGADE (E.). Sur un nouv. dispositif d'obus calorimétrique, 3, 188, 228. — Sur les chaleurs d'hydratation des métaux alcalins, 3, 190. — Chaleur de format. des protoxydes alcalins, 3, 194.
- RENTSCHLER (O.). Voy. FRERICH (H.).
- REPITON (F.). Dos. du glucose urinaire, 3, 1056.
- RESENSCHEK (F.). Action du courant électr. sur le suc d'expression de la levure, 4, 1572.
- RETINGER (J.). Voy. MARCHLEWSKI (L.).
- REYINGTON (S. M.) et RANKIN (J. G.). Une soufflerie à jet d'eau de construction simple, 4, 1104.
- REVERDIN (F.). Sur l'ac. oxy-4-dinitro-3,5-benzoïque, 4, 591.
- REVERDIN (F.) et LUC (A. de). Nitration de l'éther méthylique de l'ac. nitro-3-*p*-diméthylaminobenzoïque, 3, 126.
- REWALD (B.). Voy. NEUBERG (C.).
- REYCHLER (A.). Triméthylène-trisulfone et formaldéhyde, 3, 348. — Sur qq. dér. de la coumarine, 3, 551. — Réponse à M. l'abbé Hamonet, 3, 551. — Quelques réflexions en matière de radiologie, 3, 1009.
- REYNOLDS (H.). La déterm. volumétrique de l'étain au moyen du bichromate de potassium, 4, 612.
- REY-PAILLADE (de). Sur le rôle diastatique du philothion, 3, 83, 159, 568.
- REX. Sur la solub. dans l'eau des dér. halogénés des hydrocarbures, 4, 396.
- RICEVUTO (A.). Les vasos à concentration de Hartmann et Benker, 4, 56.
- RICHARD. Sur le grillage des pyrites et débets de pyrites renfermant du cuivre en vue de le transformer en sulfate, 4, 1103.
- RICHARDS (T. W.). Nouvelles recherches sur les poids atomiques, 4, 561.
- RICHARDS (T. W.) et BRINK (F. N.). Densités du lithium, du sodium, du potassium, du rubidium et du cæsium, 4, 295.
- RICHARDS (T. W.) et FORBES (G. S.). Synth. quantit. du nitrate d'argent et poids atomique de l'argent et de l'azote, 4, 465, 755, 900.
- RICHARDS (T. W.) et JACKSON (G.). Nouv. méth. pour l'étalonnage des thermomètres au-dessous de zéro, 4, 1294.
- RICHARDS (T. W.) et JONES (G.). Poids moléculaire du sulfate d'argent et poids atomique du soufre, 4, 466, 755, 890.
- RICHARDS (T. W.) et MATHEWS (J. H.). Relation entre la compressibilité, la tension superficielle et les autres propr. de la matière, 4, 1108.
- RICHARDS (T. W.) et MULLER (E.). Revision du poids atom. du potassium. Analyse du bromure de potassium, 4, 195, 892. — Analyse du bromure de potassium, 4, 465.
- RICHARDS (T. W.) et STAHLER (A.). Revision du poids atomique du potassium. Analyse du chlorure de potassium, 4, 465.
- RICHARDS (T. W.) et WELLS (R. C.). Un nouv. point fixe en thermométrie, le point de transf. du bromure de sodium, 4, 1294.
- RICHARDSON (F. W.) et BOWEN (J. L.). Analyse de l'essence de térébenthine, 4, 1655.
- RICHARDSON (W. D.). Déterm. volumétrique de l'ac. phosphorique, 4, 64. — Déterm. des nitrates dans les légumes et fruits, les viandes salées, etc., 4, 1021.

- RICHARTZ (A.) *Voy.* KUNCKELL (F.).
 RICHTER (P.). Contrib. à la connaissance de la résine de gaiac, 4, 1636.
 RICHTER (R.). *Voy.* KUNZ-KRAUSE (H.).
 RIEDEL (A.). Sur l'action de l'hydrate d'hydrazine sur le dinitro-3.5-benzozate d'éthyle, 4, 1211.
 RIEDEL (R.). Contrib. à l'étude des influences de solubilité, 4, 1284.
 RIETZ (E.). *Voy.* AUWERS (K.).
 RIJN (W. VAN). *Voy.* FRANCHIMONT (A. P.).
 RILLIET (A.). *Voy.* ABDERHALDEN (E.). — *Voy.* PICTET (A.).
 RINDL et SIMONIS. Dosage du plomb, du cuivre et de l'argent dans les sels organiques, 4, 1384.
 RINGE (O.). *Voy.* FISCHER (O.).
 RINNE (F.) et BOEKE (E.). Sulfure ferreux : modif. moléculaire, 4, 158.
 RIPLEY (P. F.). *Voy.* BREDIG (G.).
 RITTNER (A.). *Voy.* BERL (E.).
 ROBEL (J.). *Voy.* MARCHLEWSKI (L.).
 ROBERTSON. Dissociation de la globuline du sérum en variant les concentrations de l'ion hydrogène, 4, 147. — Dissoc. des sol. de caséine neutres de sodium et d'ammonium, 4, 647.
 ROBINSON (C. J.). *Voy.* TINGLE (J. E.).
 ROBINSON (R.). *Voy.* PERKIN (W. H.).
 ROBINSON (W. O.). *Voy.* CAMERON (F. K.). — *Voy.* PARSONS (C. L.).
 RÖHLER (H. F.). *Voy.* TINGLE (J. B.).
 RÖMER (F.). *Voy.* FISCHER (O.).
 ROGERS (F. M.). *Voy.* MORSE (H. N.).
 ROGOWSKI (F.). Contrib. à l'étude des peptones d'albumines, 4, 1444, 1445.
 RONDE (G.). *Voy.* SCHULTZ (G.).
 RONDE (G.) et ANTONAZ (A.). Contrib. à l'étude des alcaloïdes du quinquina, 4, 548.
 ROWLAND. Remarques sur la fabrication du verre et des tuiles, 4, 379. — Sur la théorie des indicateurs ionisés et celle des indicateurs chromophores, 4, 883. — La raison de l'action catalytique des ions H et OH dans les réact. hydrolytiques, 4, 1026. — Pouvoir absorbant des hydrates d'oxydes de silicium, d'alumine et d'oxyde de fer, 4, 1179.
 ROLLE (J.). *Voy.* WOLFFENSTEIN (R.).
 ROLLETT (A.). *Voy.* FEIGL (J.).
 ROMBURG (P. von). Sur le lupéol, 3, 222.
 RONA (F.). *Voy.* ABDERHALDEN (E.).
 RONA (P.). *Voy.* ABDERHALDEN (E.).
 RONA (P.) et MÜLLER (W.). Sur le remplacement de l'albumine par la gélatine, 4, 42.
 RONA (P.) et MICHAELIS (L.). Recherches sur le sucre du sang, 4, 1391.
 RONCHÈSE (A.). Nouv. procédé de dosage de l'ammoniaque, 3, 42. — Dos. de NH^4 dans les eaux, 3, 228, 362. — Sur le dos. de l'ammoniaque urinaire, 3, 760, 840. — Influence des principales substances azotées de l'urine sur les résultats du dos. de l'urée par l'hypobromite, 3, 883. — Applic. de la méth. gazométrique au dos. exact de l'urée, 3, 1135.
 RORIVE (F.) et TOLLENS (B.). Sur les diphenylhydrazones des ald. toluiques, 4, 1413.
 ROSANOFF (M. A.). Principe de la superposition optique, 4, 470, 1297, 1299.
 ROSANOFF (M. A.) et HILL (A. E.). Modif. nécessaire de la méth. de Volhard pour la déterm. des chlorures, 4, 337. — Déterm. des chlorures ou des bromures en prés. de sulfocyanates, 4, 728.
 ROSENBERG (E.). *Voy.* NEUBERG (C.).
 ROSENBERG (J.). Sur le rouge de thioindigo, 4, 1469.
 ROSENBERGER (G.). *Voy.* FICHTER (F.).
 ROSENBLATT (M.). *Voy.* BERTRAND (G.).
 ROSENFELD (L.). Sur les prod. du dédoublement hydrolytique de la caséoplastéine, 4, 51.
 ROSENHAUPT (W.). *Voy.* JORDIS (E.).
 ROSENHEIM (A.). Recherches sur les combinaisons halogénées du molybdène et du tungstène, 4, 207.
 ROSENHEIM (A.) et FRANK (P.). Sur des sels de zirconium, 4, 1399.
 ROSENHEIM (A.) et HERTZMANN (J.). Tétrachlorure de zirconium et zirconate hydratée colloïdale, 4, 1400.
 ROSENHEIM (A.) et LÉVY (R.). Sur l'ac. sulfocyanique anhydre, 4, 1405.
 ROSENKRANZ (K. V.). Une alumine qui ne laisse pas de cendres, 4, 875.
 ROSENSTIEHL (A.). L'hydrol. des sels est-elle une hypothèse, 3, 4. — Sur l'hydrol. des sels, 3, 51. — Réactions anciennes s'expliquant par l'hydrolyse des sels, 3, 86. — Sur la vinification des moûts de raisin stérilisés, 3, 754. — Sur le rôle de l'ac. malique dans la vinification, 3, 759.
 ROSENTHALER (L.). Recherches sur un procédé de dos. volumétrique du magnésium, 4, 951. — Remarques sur la précédente communic., 4, 1601. — Note sur l'élévation de tempér. qui accompagne le mél. du chloroforme et de l'éther, 4, 1603. — La sol. alcaline d'iodure de mercure comme réactif des groupements hydroxylés, 4, 1653.
 ROSENTHALER (L.) et TURK (F.). Sur les propr. adsorbantes des différentes sortes de charbons, 4, 1061.

- ROSINGER (H.). Sur les prod. de condens. du glyoxal et de l'ald. isobutyrique, 4, 478.
- ROOS. Bain-marie à chauff. électr., 3, 55.
- ROOS (R.) et LEATHER (J. P.). Nouv. app. pour l'analyse des gaz, 4, 1536.
- ROSS (W. H.). Voy. COY (H. N. Mac). ROST. Voy. DARZENS (G.).
- ROTARSKY (F.). Composés azoxyques cristallo-liquides et composés azoxyques ordinaires, 4, 1537.
- Voy. DREYER (F.).
- Voy. ROTINIANSE (L.).
- ROTH (H.). Voy. WOHL (A.).
- ROTH (P.). Voy. KNORR (L.).
- ROTHE (R.). Voy. HOFFMANN (F.).
- ROTHE (W.). Essais de digestion artificielle avec qq. aliments végétaux, 4, 347.
- ROTINIANSE (L.) et ROTARSKY (T.). Et. thermique d'un liquide anisotrope, 4, 1537.
- ROUILLER (C. A.). Voy. JONES (C.).
- ROWE (W. T.). Voy. HARGRAEVES (W. A.).
- ROWELL (H. W.). La déterm. de petites quantités de bismuth, 4, 875.
- ROWLAND (W. S.). Corrosion électrolytique des all. cuivre-aluminium, 4, 1107.
- RUCKER (A.). Voy. NAUMANN (A.).
- RUDOLF (L.). Voy. BAMBERGER (E.).
- RUDOLFI (E.). Siliciure de cuivre, 4, 153. — Format. de la calcium-cyanamide et du carbure de calcium, 4, 238.
- RUFF (O.) et EISNER (F.). Sur la prép. et les propr. des fluorures du molybdène sexvalent, 4, 429.
- RUFF (O.) et GRAF (H.). Sur la façon dont le soufre se comporte avec l'eau et sur la tension de vapeur du soufre de 78 à 210°, 4, 566.
- RUFF (O.) et ZEDNER (J.). Sur les dissol. des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide, 4, 1397.
- RUHEMANN (S.). L'action de l'oxalate d'éthyle sur la thioacétanilide et ses homologues, 4, 137. — Dicarboxy-acétate de méthyle, 4, 906. — Sur la constit. du xanthoxalanile, 4, 1518.
- RUPE (H.). Sur l'huile de curcuma, 4, 1153.
- RUPE (H.) et BUSOLT (E.). Sur l'ac. β -phénylcinnamique (ac. β - β -diphénylacrylique), 4, 919.
- RUPE (H.) et HINTERLACH (E.). Action de la semicarbazide sur les composés non saturés, 4, 1129.
- RUPE (H.). PFEIFFER (S.) et SPLITZGERBER (J.). Sur les condens. au moyen du citronellal, 4, 1311.
- RUPE (A.) et SPLITZGERBER. Sur les deux acides aminocampholiques, 4, 805.
- RUPP (E.). Notice sur le dos. iodométrique du mercure, 4, 955. — Sur l'oxycyanure de mercure, 4, 1667.
- RUPP (E.) et HORN. Sur le dos. des sels ferreux au moyen des hypodites alcalins, 4, 1662. — Sur un dos. volumétrique des iodures et prés. d'ions chlore et brome, 4, 1652.
- RUSS (F.). Voy. MANDL (A.).
- RUTH (W. A.). Voy. PHERSON (W. M.).
- RUTTER (T. F.). Voy. LUTHER (R.).

S

- SABATIER (P.) et MAILHE (A.). Hydrogénat. catalyt. des dicétones et des quinones. — Act. catal. des oxydes métalliques sur les alc. primaires, 3, 83, 802. — Hydrogénat. catal. des acides cétoniques et des diphenols, 3, 232. — Hydrog. catalytique des polyphénols, 3, 568, 801. — Format. d'amines primaires par act. des alcools et de NH_3 sur divers oxydes métall., 3, 568.
- SACHER (F.). Dosage du minium, 4, 1102.
- SACHS (F.). Sur la digestion de l'ovalbumine crue par la papaine, 4, 356.
- SACHS (F.) et APPENZELLER (E.). Sur qq. nouveaux dérivés de la tétraméthyl-*m*-phénylène-diamine, 4, 1132. — Sur la tétraméthyl-diamino-2,4-benzaldéhyde, 4, 1142.
- SACHS (F.) et ASLEBEN (P.). Condens. de dérivés nitrosés dans la série des pyrazols, 4, 599.
- SACHS (F.) et BRUNETTI (W.). Sur qq. nouveaux dérivés de l'ald. dinitro-2,4-benzoïque, 4, 316.
- SACHS (F.) et HÉROLD (V.). Sur les tricétones, 4, 685.
- SACHS (F.) et WEIGERT (W.). Action des combin. organomagnésiennes sur l'ald. *p*-diméthylaminocinnamique, 4, 1323. — Contrib. à l'ét. de la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde, 4, 1494.
- SAKUR (O.). Régulateur automatique, 4, 384. — La dissolution anodique de l'hydrogène et sa passivité, 4, 406.
- SAGE (M. W.). Voy. THOMPSON (M. D.).

- SAGELMANN (A.). *Voy.* LONDON (E. S.).
 SAGEMAN (P. J.). *Voy.* HOLMES (J.).
 SAHMEN (O.). Sur les cristaux mixtes
 de sulfate de manganèse et de sul-
 fate de zinc entre 0° et 39°, 4, 392.
 SALASKIN (S.). Sur la résorption de
 l'albumine dans l'estomac du chien,
 4, 348.
 SALKIND (J.). Action du magnésium
 sur l'éther de l'ac. bromo-isobuty-
 rique, 4, 853. — Action du magnésium
 sur les alcools, 4, 1200.
 SALKOWSKI (E.). Sur la format. de
 sucre et sur d'autres procès fermenta-
 tifs dans la levure, 4, 1356.
 SALLM (E.). Etudes sur les indicateurs,
 4, 1235.
 SALMONT (A.). La fabrication de la
 céruse en Angleterre par le procédé
 Bischof, 4, 56.
 SALOMONE (G.). *Voy.* TRÈVES (Z.).
 SALWAY (A. H.). *Voy.* POWER (F. B.).
 SAMEC (M.). Sur la pinacone de la
 diéthylacétone et les dér. qu'elle
 fournit par l'action des ac. étendus,
 4, 111. — Sur l'al. triméthylacé-
 tique, 4, 774. — Sur la leucine
 des vertèbres cervicales, 4, 1128.
 SAND (H. J. S.). App. de laboratoire
 pour l'évaporation des liquides par
 radiation, 4, 640.
 — *Voy.* MAAS (J.).
 SAND (J.) et BECKMANN (G.). Cobalti-
 pentamines à noyaux multiples, 4,
 1305.
 SAND (J.) et MAAS (J.). Combin. du
 molybdène tétravalent, 4, 1303.
 SANGER (C. R.) et BLACK (O. F.). La
 déterm. de l'arsenic dans l'urine, 4,
 464. — La déterm. quant. de l'arsenic
 par la méth. de Gutzeit, 4, 464. —
 Dos. de l'arsenic dans l'urine, 4, 1390.
 SAPOJNIKOF (A. V.). Propr. des mélan-
 ges d'acides azotique et sulfurique
 employés pour la nitration de la
 cellulose, 4, 1468. — Décomposition
 de la nitrocellulose aux tempéra-
 tures inférieures à celle de l'inflam-
 mation, 4, 1599.
 SARAKI (T.). *Voy.* ABDERHALDEN (E.).
 SASAKI (K.). Détermination des maté-
 riaux non dialysables de l'urine, 4,
 359.
 SASAKI (T.). Un benzoylpeptide de
 l'asparagine, 4, 316.
 SASSE (E.). *Voy.* DIELS (O.).
 SATIE (C.). *Voy.* JEANCAUD (P.).
 SAUNDERS (A. P.). Note sur l'expér.
 du cryophore, 4, 1293.
 SAUTERMEISTER (A.). *Voy.* KILIANI (H.).
 SAUTON. *Voy.* TRILLAT.
 SAVARÉ (M.). Sur les diastases du
 placenta, 4, 49. — La teneur de
 l'urine de femmes en substances
 non dialysables à l'état naturel et
 pathologique, 4, 360. — Sur le
 constituant toxique de l'urine dans
 l'éclampsie, 4, 1361. — Sur le nu-
 cléoprotéide du placenta, 4, 1361.
 SAVARIAU. Recherches sur une méth.
 de prépar. des aldéhydes cycliques,
 3, 1044.
 SAWITSCH (W. W.). Sur la question
 de l'identité des diastases chymo-
 siques et protéolytiques, 4, 1359.
 SAWJALOW (W. W.). Sur la plastéine,
 4, 1352.
 SAXL (P.). Sur les relations de l'auto-
 lyse avec la dégénérescence grais-
 seuse des cellules, 4, 1349.
 SAYTZEFF (A.). Sur l'action de l'iode
 de zinc-allyle sur les anhydrides
 d'acides monobasiques, 4, 1201.
 SCAFFIDI (V.). Sur les équilibres entre
 les matières albuminoïdes et les
 électrolytes, 4, 292. — Sur la réparti-
 tion du fer dans le foie, 4, 1357.
 SCHAAL (R.). Sur les ac. à point de
 fusion élevé de la cire du Japon;
 acide monodécaméthylènedicarbo-
 nique, 4, 1479.
 SCHACHT (P.). *Voy.* GRÜN (A.).
 SCHADE (H.). Fermentation du sucre
 sans diastase, 4, 1042. — Sur les
 processus de la fermentat. alcoolique
 considérés au point de vue de la
 catalyse, 4, 1371.
 — *Voy.* BÜCHNER (E.).
 SCHAEFFER (G.). *Voy.* MAYER (A.).
 SCHALL (O.). *Voy.* HELL (C. H.).
 SCHALL (R.). *Voy.* SCHMIDT (J.).
 SCHALLER (W. E.). *Voy.* HILLEBRAND
 (W. F.).
 SCHARFENBERG (O.) et SIEPLEIN (O.).
 Act. de l'aniline et de la *p*-toluidine
 sur le chlorure de mésoconyle, 4,
 1049.
 SCHARFENBERG (W.). *Voy.* STOCK (A.).
 SCHAUB (F.). *Voy.* TRIEGER (J.).
 SCHEFFER (W.). Sur l'aspect micros-
 scopique des négatifs photographi-
 ques, 4, 289.
 SCHEIBER (J.). Sur le développement
 de la théorie de la valence, 4, 54.
 SCHELLACK (S.). Dérivés de la men-
 thone, 4, 1079.
 SCHENCK (R.) et RASSBACH (W.). Sur
 les équilibres chim. dans les réact.
 entre le sulfure de plomb et ses
 prod. d'oxyd., 4, 91, 391.
 SCHENCK (R.), SEMILLER (H.) et FAL-
 CKE (V.). Etudes expérimentales sur
 la réduction et la format. de car-
 bones dans le fer, 4, 93.
 SCHENK (K.). *Voy.* MICHAELIS (A.).
 SCHENKEL (J.). *Voy.* FISCHER (E.).
 SCHERMBECK (A. J. van). Sur les acides
 humiques, 4, 950.
 SCHEUBLE (R.). Sur la miscibilité des
 sol. alcalines aqueuses des phénols
 avec les subst. organiques insolu-
 bles dans l'eau, 4, 738.

- SCHEUNERT (A.). Le pouvoir du triage de l'estomac, récemment affirmé à nouveau, étudié à la lumière d'expériences comparatives sur l'activité mécanique et le pouvoir de résorption de cet organe pendant la digestion, 4, 357.
- SCHEUNERT (A.) et BERGHOLZ (R.). Contrib. à l'étude des concrétions pancréatiques, 4, 374.
- SCHIDROWITZ (P.). Déterm. des alcools supérieurs dans les liquides distillés, 4, 560.
- SCHIDROWITZ (P.) et KAYE (F.). Note sur l'infl. de la formaldéhyde et sur les propr. du latex de *Funtumia elastica*, 4, 637.
- SCHIEFFELIN (J.) et CAPPON (T. W.). La fabrication de la lithine à partir de la lépidolite, 4, 1463.
- SCHIFF (H.). Sur le phénylbiuret et les réact. du biuret, 4, 1063.
- SCHILLER (N.). Signification de la discontinuité de la première dérivée de la pression en fonction de la température, 4, 339. — Remarques sur les actions réciproques du corps dissous et du dissolvant, 4, 395.
- SCHINDELMEISER (L.). Sur le camphène de l'essence d'ables sibirica, 4, 318. — Etude des essences de térébenthine russe, 4, 1081.
- SCHINDELMEISER (J.). Voy. KONDAKOW (J.).
- SCHINDER (E.). Voy. FISCHER (O.).
- SCHIPPERS (J. C.). Réactions des pigments biliaires dans l'urine, 4, 1596.
- SCHITTENHELM (A.). Voy. ABDERHALDEN (A.).
- SCHLEGEL (K.). Voy. KOHN (M.).
- SCHLESINGER (N.). Voy. ZELINSKY (N.).
- SCHLOESSER. Sur le contrôle des appareils de mesures en volumes, 4, 735. — Sur l'étalonnage des instruments de mesure pour analyse, 4, 1536.
- SCHLOTTERBECK (F.). Transf. des ald. en cétones au moyen du diazométhane, 4, 110. — Synth. d'éthers acides β -cétoniques au moyen de l'éther diazoacétique, 4, 1013.
- SCHULEDERBERG (C. G.). Voy. MATHERS (F. C.).
- SCHMAEDL (W. von). Voy. DIMROTH (O.).
- SCHMIDL (H.). Le dédoublement des fonctions du Glover, 4, 628.
- SCHMIDLIN (J.). Sur la constit. du triphénylméthyle, 4, 1424.
- SCHMIDT (A.). Voy. KOHN (M.).
- SCHMIDT (E.). Sur la transf. de l'éphédrine en pseudo-éphédrine, 4, 1644. — Sur les alcaloïdes mydriatiques des *Datura*, 4, 1647.
- SCHMIDT (F. W.). Sur le chlorure double de cadmium et de chéim, 4, 1315.
- SCHMIDT (G.). Voy. DÖBNER (O.).
- SCHMIDT (J.). Appareil à distiller, 3 384.
- SCHMIDT (J.) et METZGER (R.). Stéréoisomérisation de l'acétoxy-9-fluor. et sur le dioxy-9-fluorène, 4, 318. — Sur les hydrophénanthrènes, 4, 1510. — Hydrogénation du fluorène, 4, 1511. — Sur le dibromo-2.7-phénanthrène et sa quinone, 4, 1430.
- SCHMIDT (J.) et SCHALL (R.). Sur le dihydrocarbazol, 4, 324.
- SCHMIDT (J.) et SELL (J.). Sur le dér. de la fluorène-oxime. Contrib. à la théorie des colorations, 4, 1129. — Sur la constit. des corps et leur couleur dans les dér. de la phénanthrène-quinone, 4, 1430.
- SCHMIDT-NIELSEN (S.). Sur la précip. de la caséine et de la paracaseine par le sel marin, 4, 357. — Les relations de l'albumine du petit lait avec la coagulation labique (formal. de la paracaseine), 4, 358.
- SCHMIDT (O.). Combinaisons de l'ac. thiosulfurique avec les ald., 4, 110. — Rectification, 4, 111.
- SCHMIEDKAMPF (E.). Voy. MICHAELS (A.).
- SCHMITZ (E.). Voy. BRAUN (J. von).
- SCHMOLDT (P.). Voy. FROMM (E.).
- SCHNEIDER (W.). Voy. RABE (P.).
- SCHOCH (E. P.) et HIRSCH (A.). Dépôt électrolytique des alliages nickel-zinc, 4, 337.
- SCHOICH (W.) et NIEHRENHEIM (M.). Acide monochloromallique, 4, 662.
- SCHOLL (E.). Voy. FUERTH (O. von).
- SCHOLL (R.). Sur la solubilité du nitrate d'argent dans les nitriles, 4, 643.
- SCHOLL (R.) et BERBLINGER (H.). Recherches sur l'indanthrène et le flavanthrène. Action de la quinoléine et des chlorures d'acides sur l'indanthrène, 4, 38.
- SCHOLL (R.), BERBLINGER (H.) et KUNZEL (A.). Produits de réduction de l'indanthrène, 4, 1161.
- SCHOLL (R.), BERBLINGER (H.) et MANSFELD (J.). Recherches sur l'indanthrène et le flavanthrène. Sur les dér. halogénés de l'indanthrène, 4, 1250.
- SCHOLL (R.) et MANSFELD (J.). Produits de l'action de l'ac. azotique sur l'indanthrène, 4, 1251.
- SCHOLL (R.), STEINKOPF (W.) et KABACZNICK. Recherches sur l'indanthrène et le flavanthrène. Sur les prod. de réduction de l'indanthrène, 4, 37.

- HOLTZ (M.). Sur les halo-alcoylates le spartéine, 4, 1647.
- HOLTZ (M.) et WASSERMANN (E.). Sur la stéro-isomérisation des substances à azote asymétrique pentavalent et à carbone asymétrique, 4, 408. — Sur l'empêchement stérique introduit par un substituant ortho, dans les formules de chaînes fermées, 4, 217.
- HOLTZ (M.). Sur les alcaloïdes de la racine de pareira, 4, 1648.
- HÖRK, NIEHRENHEIM et DUECK. Acide umarylglycidique, 4, 663.
- IRAMM (N. H.). Sur le danger d'inflammation de la laine artificielle, 4, 34.
- IRATH (W.). Voy. FISCHER (E.).
- IREIB (H.). Progrès réalisés dans la purification des eaux, 4, 380.
- IREIBER (H.). Détermination de l'indice de saponification des huiles lubrifiantes contenant des graissesaponifiables, 4, 339.
- Voy. WALKER (P. H.).
- IREINEMAKERS (P. A. H.). Les chromates alcalins, 4, 428.
- IREINER (O.) et REED (H. S.). Influence du nitrate de sodium et du carbonate de calcium pour diminuer la toxicité dans ses rapports avec la croissance des plantes, 4, 1379.
- IREYER (F.). Voy. ZINCKE (T.).
- IRÖDER (H.). Sur la rech. de quelques diastases dans l'app. fructifère de la fleur de tan, 4, 50.
- IRÖTER (G.). Sur l'anhydride dimoléculaire de l'ac. anthranilique, 4, 0. — Sur l'action de l'anhydride carbonique sur le bromure de phénylmagnésium, 4, 245. — Sur les ac. -alcoylcinnamiques, 4, 250.
- Voy. MEERWEIN (H.).
- IRÖTER (G.) et STASSEN. Format. d'un noyau tétraméthylénique par condensation de l'éther diméthylacétone-carbonique, 4, 168.
- IRÖTER (G.) et WULFING (F.). Ac. -méthylcinnamique et dérivés, 4, 50.
- IRÖTER (G.), WULFING (F.), LEVERINS (C. O.) et KESSLER (H.). Ac. -alcoylcinnamiques homologues, 4, 51.
- IRÖTTER (H.) et FLOOH (J.). Sur la benzylhydrazone de l'ac. salicylique, 4, 489.
- IRUCK (B.). Voy. GROSSMANN (H.).
- IRUKAREW (A.). Recherches sur l'état des systèmes liquide-vapeur, 4, 80. — Sur la correction du rayonnement dans les mesures calorimétriques, 4, 1294.
- IRUKAREW (A.) et TSCHUPROWA (M.). Recherches sur l'état des systèmes liquide-vapeur, 4, 390.
- SCHULER (P.). Synth. de la méthyl-1-isopropyl-3-cyclopentanone-2 (Dihydrocamphorone ou dihydropulégone) à partir du cyclopentanone-2-carbonate d'éthyle, 4, 703. — L'éther diéthylique de l'ac. cyclopentanone-2-carbonique-1-acétique-1, 4, 707.
- SCHULTZ (G.). Sur les acides aminophénol-sulfoniques et aminocrésol-sulfoniques, 4, 863.
- SCHULTZ (G.) et ERBER (J.). Sur les dér. des aminoalizarines, 4, 265.
- SCHULTZ (G.) et HAUENSTEIN (L.). Contrib. à la connaissance du carbazol, 4, 1238.
- SCHULTZ (G.) et PÉTÉNY (A.). Sur qq. dérivés de la p-xyldine, 4, 1216.
- SCHULTZ (G.), RONDE (G.) et VICARI (F.). Sur la constit. de l'o-tolidine, 4, 1063.
- SCHULTZE. Voy. WAGNER.
- SCHULZE (A.). Voy. FISCHER (E.).
- SCHULZE (E.). Le brunissement du jus de betterave au contact de l'air est-il dû à la présence de tyrosine et d'ac. homogentisique, 4, 47. — Sur la rech. du sucre de canne dans les semences végétales, 4, 340. — Sur la teneur en phosphore de qq. prépar. de lécithines de semences végétales, 4, 361. — Sur les méthodes pouvant servir à la prépar. de la lécithine et d'autres phosphatides à partir des semences végétales, 4, 1440.
- SCHULZE-PILLOT. Recherches sur les exhausteurs D. T. S., 4, 959.
- SCHUMANN. Voy. WEINLAND.
- SCHUMM (O.). Sur la réaction du sang au gaïac et sur qq. réactions analogues, 4, 44.
- SCHUYTEN (M. C.). Sur l'affinité des halogènes Cl, Br, I pour le mercure, 4, 294.
- SCHWALBE (C. G.). Contrib. à l'étude des hydrocelluloses et des hydrates de cellulose, 4, 381. — Sur le blanchiment de la cellulose, 4, 633. — Déterm. du degré de dessiccation des celluloses, 4, 633. — Sur le pouvoir réduct. de différentes sortes de cellulose, 4, 1533. — Contrib. à la connaissance des hydrocelluloses, 4, 1604.
- SCHWARTZ (R.). Voy. KNEVENAGEL (E.).
- SCHWARZ (F.). Sur la teneur du miel en matières minérales, 4, 907.
- Voy. HOLDE (D.).
- Voy. VALENTINER.
- SCHWEDOFF (D.). Voy. ZELINSKY (N.).
- SCHWEITZER (A.). Voy. MEYER (R. J.).
- SCHWEITZER (H.). Voy. WOHL (A.).
- SCHWERDT (W.). Voy. REITZENSTEIN (F.).

- SCOFFEL (A.). Recherches sur les all. binaires et ternaires de l'étain, du plomb, du bismuth et du cadmium, **4**, 151.
- SDZITOWECKY (W.). Voy. IPATIEW (W.).
- SEAMAN (W. H.). Etude du dos. du zinc par la méth. au ferrocyanure, **4**, 335.
- SEBAUER (R.). Voy. ARON (H.).
- SEIDELL (A.). Solub. de l'acétanilide, de la phénacétine, de la caféine et du salol, **4**, 579. — Déterm. quantit. de l'acétanilide dans les anti-névralgiques, **4**, 614.
- SEIDLER (L.). Voy. STUTZER (A.).
- SEILLÈRE (G.). Remarques sur la rech. des pentoses par la réact. à la phloroglucine, **3**, 348. — Sur la digestion du xylane chez qq. mammifères herbivores, **3**, 1182.
- SELL (H. A.). Voy. BOGERT (M. T.).
- SELLIER (J.). Action présurante et protéolytique du suc digestif des céphalopodes, **3**, 288. — Act. protéolytique du suc digestif des crustacés, **3**, 288.
- SEMLER (H.). Voy. SCHENCK (R.).
- SEMLER (F. W.). Sur la constit. du terpinène, de l'origanol, du sabinène, du dipentène et de leurs dérivés (réponse à M. Wallach), **4**, 26. — Contrib. à la connaissance des parties constituantes des huiles essentielles, **4**, 27. — Sur la connaissance des constituants des huiles essentielles, **4**, 810.
- SEMLER (F. W.) et BARTELT (K.). Sur le myrténol, un alcool prim. C¹⁰H¹⁶O de l'essence de Myrtis communis L, **4**, 268. — Sur la connais. des constituants des huiles essentielles (acide térsantalique), **4**, 812.
- SEMLER (F. W.) et BODE (K.). Recherches sur le santalol, **4**, 271.
- SENDERENS (J. B.). Pou. catalyseur de SiO² et Al²O³, **3**, 183, 197. — Déshydratation catalytique par le sulfate de chaux et par diff. sels, **3**, 564. — Déshydr. catalyt. des alcools par le sulfate de calcium et le silicate d'aluminium, **3**, 633. — Déshydr. catal. de div. comp. organiques, **3**, 802, 823.
- SENIER (A.) et AUSTIN (P. C.). La condens. des ald. avec les mél. d' α -naphthol et d' α -naphtylamine. Synth. α -H- α -
des aryl-7- β -CH- β -dinaphtracridines, **4**, 457. — La synth. des phénonaphtracridines. — Triméthylphénonaphtracridines, **4**, 458. — Essais de β -N- β -
synth. des β -CH- β -dinaphtracridines.
- Coadens. du bichlorure de méthylène et des β -naphtylamines α -substituées, **4**, 1012.
- SENIER (A.) et COMPTON (A.). La synth. des acridines et des phénonaphtracridines : tétra- et hexaméthylacridines ; diméthylphénonaphtracridines ; dixylméthylènediamines, **4**, 1011.
- SEUBERT (K.) et CARSTEN (J.). L'ac. chromique comme agent d'oxydation, **4**, 1180.
- SÉVERIN (J.). Toute la chimie minérale par l'électricité, **3**, 716.
- SEYDE (F.). Voy. BUCHERER (H. T.).
- SEYEWETZ (A.). Voy. LUMIERE (A. L.).
- SEYEWETZ et NOEL. Réduction des dér. dinitrés par l'hydrosulfite de sodium, **3**, 230, 497.
- SCHAEFFER (P.). Voy. BUXTON (B. H.).
- SHAW (G. W.). Essai de la méth. au polariscope pour la déterm. de la gliadine, **4**, 1021.
- SHEARER (G. W.). Voy. BARNES (H. T.).
- SHERMAN (H. C.). Voy. HINKEL (F. C.).
- SHERILL (M. S.). Relations d'équilibre des chromates en sol., **4**, 961.
- SHERRY (R. H.). Pouvoir rotatoire optique des sol. dans l'ammoniaque liquide, la méthylamine et l'anhydride sulfureux, **4**, 650. — Voy. BETTS (A. G.).
- SHERWOOD (L. T.) et ALLEMAN (G.). Emploi de l'étain comme cathode dans l'analyse électrolytique quantit. du zinc, cuivre, argent, cadmium et nickel, **4**, 612.
- SHETTERLY (F. F.). Voy. BROWNE (A. W.).
- SHINN (F. L.). Conductibilité électrique des sol. dans l'éthylamine, **4**, 646.
- SHUTT (F. T.) et CHARRON (A. T.). Note sur la méth. de Dyer pour la déterm. de la nourriture des plantes dans les sols, **4**, 1532.
- SIDGWICK (N. V.) et TIZARD (H. T.). La couleur des sels cuivriques en sol. aqueuse, **4**, 834.
- SIDORENKO (K.). Action de l'ac. azoteux sur l'isobutylène, **4**, 1512.
- SIEBER (N.). Le dédoublement des graisses par le tissu pulmonaire, **4**, 1438.
- SIEGFRIED (M.). Remarque à propos de la méth. de déterm. du quotient CO²: N dans la réact. carbamique, **4**, 341.
- SIEGFRIED (M.) et LIEBERMANN (H.). Sur la fixation de l'ac. carbonique par des ac. aminés amphotères, **4**, 1386.
- SIEGFRIED (M.) et NEUMANN (C.). Sur la fixation de l'ac. carbonique par des corps aminés amphotères, **4**, 1386.

- SIEPLEIN (O.). Constitution du méssaconate acide d'argent de Pebal, 4, 1049.
- Voy. DRUGMANN (J.).
- Voy. HAAS (F.).
- Voy. SCHARFENBERG (O.).
- SIEVEKING (H.). Voy. ENGLER (C.).
- SIGMOND (A. de). Méth. chimique pour déterminer l'ac. phosphorique utile dans les sols, 4, 556.
- SILBER (P.). Voy. CIAMICIAN (G.).
- SIMON (L.-J.). Act. de l'ac. pyruvique et du pyruvate d'éthyle sur la *p*-toluidine, 3, 850.
- SIMON (O.). Sur l'ac. cétrarique, 4, 1637.
- SIMONIS (H.). Voy. MEHMOD (E.).
- SIMONSEN (J. L.). Voy. PERKIN (W. H.).
- SINCLAIR (J. E.). Voy. BOGERT (M. T.).
- SIRKAR (A. P.). Voy. HILL (F. G.).
- SISLEY. Etude sur les théories de la teinture, 3, 884. — Contrib. à l'étude des phénomènes de teinture. Sur l'absorption des colorants acides et du tannin par la soie, 3, 919.
- Voy. BARBIER (P.).
- SKRABAL (A.). Sur les ac. hypohalogénés et les hypohalogénites. Cinétique des hypiodites et hypobromites en sol. fortement alcaline, 4, 66.
- SKRAUP (Z.). Sur la désamidoglutine, 4, 142. — Sur les désaminoprotéines, 4, 1581.
- SKRAUP (Z.) et KASS (K.). Sur l'action de l'ac. azoteux sur l'ovalbumine, 4, 827.
- SKRAUP (Z.) et WITT (R.). Action de l'hypobromite sur la caséine, 4, 140.
- SKIRROW (F. W.). Déterm. des phénols dans les eaux résiduées du gaz et leur distrib. dans les liqueurs aux différentes phases de la purification, 4, 614. — Détermination des hautes températures dans les opérations industrielles, 4, 1458.
- SLATOW. Etudes sur la fermentation. Le mécanisme de la fermentation alcoolique, 4, 850. — Sur les prod. intermédiaires de la fermentation alcoolique, 4, 1527.
- SLAVIANOF (A. N.). Synth. de l'hexaméthyltriméthylène-glycol et transformations de ce corps, 4, 1602.
- SLAWARZ (F.). Voy. HOLDE (D.).
- SLOWTZOFF (B.). Sur la question de la coagulation du lait par le lab, 4, 50.
- SLYKE (D. D. van). Voy. LEVENNE (P. A.).
- Voy. SLYKE (L. L. van).
- SLYKE (L. L. van) et SLYKE (D. D. van). Action des ac. dilués sur la caséine, 4, 828. — L'hydrolyse des sels de Na de la caséine, 4, 1165.
- SMILES (S.). Voy. HILDITCH (T. P.).
- SMILES (S.) et BAIN (A. W.). *p*-Sulfoxyde de phénol, 4, 439.
- SMILES (S.) et HILDITCH (T. P.). Dérivés du S-phénylphénazinium, 4, 1010.
- SMIRNOF (V. J.). Sur la sépar. des liquides par couches, 4, 833. — Séparation des sol. en plusieurs couches sous l'influence des sels, 4, 1025.
- Voy. MARKOWNIKOF (V.).
- SMITH (A.) et CARSON (C. M.). Sur le soufre amorphe. Nouvelles recherches sur les deux formes du soufre liquide, envisagées comme isomères dynamiques, 4, 1300.
- SMITH (A.) et HOLMES (W. B.). Sur le soufre amorphe; sur la nature du soufre amorphe et l'influence qu'exercent les corps étrangers sur la surfusion du soufre, 4, 423.
- SMITH (A. R.) et THORPE (J. F.). α -Cyano- γ -phénylacétate d'éthyle, 4, 997.
- SMITH (B. H.). L'ac. formique comme préservatif, 4, 632.
- SMITH (D. P.). Sur les alliages du potassium avec l'aluminium, le zinc, le cadmium, le bismuth, l'étain et le plomb, 4, 1196.
- SMITH (E. F.). Voy. CUTCHEON (T. P. Mc).
- Voy. KOLLOCK (G.).
- Voy. LUKENS (H. S.).
- Voy. WHERRY (E. F.).
- SMITH (H. G.). Récents travaux sur l'eucalyptus, 4, 176.
- SMITH (W. B.). Applic. de l'essai Renard pour l'huile d'arachides aux graisses solides, 4, 1021. — Murexide, une couleur qui a été employée dans l'impression du calicot, 4, 1569.
- SMITS (A.). Sur les équilibres dissimulés dans la section PX d'un système binaire résultant de la présence d'une matière solide, 4, 389.
- SNELL (J. F.). Non-existence de l'iodure de β -cadmium, 4, 572.
- SNOWDON (R. C.). Précipitation électrolytique, 4, 76.
- SNYDER (H.). Influence des fertilisants sur la compos. de la farine, 4, 1380.
- SELL (J.). Voy. SCHMIDT (J.).
- SERENSEN (S. P. L.). Recherches sur les diastases, 4, 1368.
- SERENSEN (S. P. L.) et JESSENHANSSEN (H.). Sur la manière de conduire la titration au formol dans des liquides fortement colorés, 4, 1394.
- SOKOLOFF (W.). Voy. TSCHUGAEFF (L.).
- SOKOWNIN (N.). Dibromopropanes, 4, 1041.
- SOKOWNIN (N.) et ZINEWSKI (N.). Bromure d'éthylène et bromure d'éthylidène, 4, 1040.

- SOLONINA (V. A.). Act. des amines secondaires sur les dér. dibromés des hydrocarbures saturés, 4, 1553.
— Sur la décomp. des chlorures et des hydrates d'ammoniums quaternaires, 4, 1555.
- SOMMERFELD (P.). Contrib. à l'ét. de la composition chim. du suc gastrique de l'enfant, 4, 1573.
- SONN (A.). Sur la benzylamino-acétone, 4, 945.
— Voy. GABRIEL (S.).
- SOUTHCORBE. Voy. WORALL.
- SPANGENBERG (O.). Voy. PSCHORR (R.).
- SPATE (F.). Voy. STREMMER (H.).
- SPEAR (E. B.). Décomp. catalytique de l'eau oxygénée sous de fortes pressions d'oxygène, 4, 1112.
— Voy. NOYES (A. A.).
- SPEH (C. F.). Voy. WHEELER (H. L.).
- SPECKE (D.). Contrib. à la connaissance de l'albane de Ficus Vogelii, 4, 267.
- SPENCER (J. F.) et STOKES (E. M.). La réact. directe des halogénés arylés et du magnésium, 4, 1017.
- SPEERANSKY (N. A.). Act. du trisulfure de phosphore sur la menthone, 4, 1565.
- SPERRY (E. A.). Prép. et emploi du chlorure stannique anhydre dans la teinture de la soie, 4, 1469.
- SPIETER (M.). Histoire du réfrigérant de Liebig, 4, 1103. — Les app. historiques du musée de Munich, 4, 1104.
- SPIGA (M.). Réduction, pendant la fermentation alcoolique, des nitrates contenus naturellement dans certains moûts, 4, 1527.
- SPIEGEL (L.). Action de l'hydrate d'hydrazine, sur la dinitrophényl-péridine, 4, 1244.
- SPIEGEL (L.) et KAUFMANN (H.). Réduction de la dinitrophényl-péridine, 4, 1244.
- SPIEGEL (P.). Voy. SPIEGEL (S.).
- SPIEGEL (S.) et SPIEGEL (P.). Sur des dér. azotés de l'ac. trichloracétique, 4, 1612.
- SPIEGLEN (E.). Sur le pigment des cheveux, avec des essais sur le pigment de la chorioïde, 4, 366.
- SPIRO (K.). Sur la technique du dos. de l'ammoniaque et de l'urée dans l'urine, 4, 342. — Contrib. à la théorie des échanges nutritifs hydrocarbonés, 4, 336.
- SPIRO (L.). Sur le rapport du carbone dysoxydable à l'azote dysoxydable selon l'alimentation, 4, 1363.
- SPITALSKY (E.). Catalyse par l'ac. chromique et ses sels, 4, 146. — Etat des chromates et de l'ac. chromique en sol. aqueuse, 4, 197. —

- Catalyse par l'ac. chromique et ses sels, 4, 1181.
- SPLETTSTESSER (O.). Voy. LEUCHS (H.).
- SPLITTGERBER (J.). Voy. RUPE (H.).
- SPONAGEL (P.). Voy. ULLMANN (F.).
- SPRAGUE (C. B.). Voy. EBERG (W. C.).
- SPRENG (A.). Voy. MEIGEN (W.).
- SPRING (W.). Sur les modifications subies par qq. phosphates acides à la suite d'une compression ou d'une déformation mécanique, 4, 89, 344.
— Sur la dens. et l'état allotropique de certaines variétés de soufre. Remarques sur la déterm. de la dens. des corps en poudre fine, 4, 193, 343. — Sur la couleur du glycol éthylénique et de la glycérine, 3, 1046.
- STADNIKOFF (G.). Sur le mécanisme de la réact. de formation des α -amino et imino-acides, 4, 1209.
— Sur les sels de cuivre de l'ac. phénylamino-acétique, 4, 1558. — Sur l'ac. α -propio-imino-acétique, 4, 1611. — Sur l'ac. α -propio-iminobutyrique, 4, 1611.
— Voy. ZELINSKY (N. D.).
- STAEHLER (A.). Voy. RICHARDS (T. W.).
- STAEHLIN (R.). Voy. FALTA (W.).
- STANEK (V.). Remarques sur le travail de M. Kiesel, intitulé : « Essais avec le procédé de Stanek sur le dos. de la choline », 4, 1387.
— Voy. MILBAUER.
- STANGASSINGER (R.). Sur la manière dont se comporte la créaline pendant l'autolyse, 4, 1439.
— Voy. GOTTLIEB (R.).
- STANSBIE (J. H.). L'action du cuivre, du bismuth et de l'argent sur l'ac. nitrique, 4, 1400.
- STARK (O.). Sur l'amino-3-méthyl-2-quinoléine, 4, 517. — Observations sur les phénomènes de fluorescence de la méthyl-2-amino-3-quinoléine et de la méthyl-2-amino-3-oxo-4-quinoléine. Emploi de la méthylamino-3-quinoléine comme indicateur, 4, 519.
- STASSEN. Voy. SCHROETER (G.).
- STAUDINGER (H.). Sur les cétènes; réactions du diphenylcétène, 4, 258.
- STAUDINGER (H.) et KLEVER (H. W.). Sur les cétènes. Réactions du diméthylcétène, 4, 259.
- STEELE (B. D.). Les hydracides halogénés comme dissolvants et conducteurs : Nombres de transport de quelques corps dissous, 4, 421. — La vitesse et le mécanisme de la réact. entre l'iode et l'ac. hypophosphoreux, 4, 891.
— Voy. DENISON (R. B.).
— Voy. INTOSH (D. Mc.).
- STEELE (B. D.), INTOSH (D. Mc.) et ARCHIBALD (E. H.). Les hydracides

- halogénés comme dissolvants et conducteurs : Les anomalies, 4, 421.
- STEENSMA (F. A.). Les réact. colorés en biochimie, 4, 1385. — Sur la rech. de l'ac. chlorhydrique libre dans le contenu stomacal, 4, 1390. — Note sur la rech. du pigment biliaire, 4, 1392.
- STEINBOCK (H.). Voy. ACH (L.).
- STEIGER (G.). Déterm. de petites quantités de fluor, 4, 1168. — Nouveau colorimètre, 4, 1663.
- STEIMMIG (G.). Voy. THIELE (J.).
- STEIN (H.). Voy. DIELS (O.).
- STEIN (S.). La fabrication du lévulose chimiquement pur, 4, 1467.
- STEINITZER (R. von). Contrib. à l'ét. de la papaine, 4, 1574.
- STEINKOPF (W.). Dispositif pour fractionnement sous pression réduite, 3, 763.
- Voy. SCHOLL (R.).
- STEINKOPF (W.) et BOHRMANN (L.). Essais de synth. du nitroacétonitrile. Amidoximes halogénées, 4, 119.
- STEINMETZ (H.). Sur l'acétate de glucinium, 4, 203.
- STEINWEHR (H. von). Voy. JAEGER (W.).
- STENZE (H.). Voy. WIELAND (H.).
- STEPANOF (N. I.). Sur les all. de magnésium et de bismuth, 4, 15. — Sur les all. du magnésium avec le nickel, 4, 1539.
- STEPHAN (E.). Voy. DIELS (O.).
- STERBA (J.). Sur les actions chim. des rayons cathodiques, 4, 73.
- STERN. Voy. KEHRMANN (F.).
- STERN (E.). Sur la micrographie des ciments, 4, 1464.
- STERN (L.). Voy. BATELLI (F.).
- STERN (M.). Voy. DIELS (O.).
- STERN (M.) et THIERFELDER (H.). Sur les phosphatides du jaune d'œuf, 4, 1343.
- STEUDEL (H.). Sur l'oxyd. de l'acide nucléique, 4, 48. — Sur l'analyse des ac. nucléiques, 4, 332. — La composition des ac. nucléiques du thymus et de la laitance de hareng, 4, 1333. — Sur l'ac. guanylique du pancréas, 4, 1346. — Sur la format. des bases pyrimidiques à partir des corps puriques, 4, 1346. — Sur le groupe des hydrates de carbone dans les ac. nucléiques, 4, 1442.
- STEVENS (H. P.). Voy. BEADLE (C.).
- STEWART (A. W.). Relation entre le spectre d'absorption et le pouvoir rotatoire optique, 4, 886.
- STIASNY (E.). Progrès réalisés par l'industrie du cuir, 4, 382.
- STIEGLITZ (J.). Sur la catalyse, 4, 1106. — Note sur le produit de solubilité, 4, 1473.
- STOBBE (H.). Actions chimiques de la lumière, 4, 564. — Sur la coloration des fulgides et d'autres combin. non saturées, 4, 695. — Les formes desmotropes de l'éther acétylacétique à basse tempér., 4, 1043. — Ac. chrysocétone-carbonique rouge-bordeaux, et ses dér. jaunes. Contrib. à la théorie des couleurs, 4, 1431. — Un produit de l'act. de la lumière sur le diphenylfulgide et de polymérisation de l'ac. phénylpropionique, 4, 1624.
- STOBBE (H.) et MULLER (S.). Cryoscopie de l'éther acétylacétique dans le chloroforme, 4, 1044.
- STOCK (A.). Sur la réact. entre le pentasulfure de phosphore et l'ammoniaque : thiophosphates et acides thiophosphoriques, 4, 86. — Sur le phosphore de Hiltorf; remarques au sujet d'un travail de M. G. Linck, 4, 973. — Remplacement des robinets par des matières poreuses dans les expér. sur les gaz, 4, 1104. — Add. à mon mémoire « sur le phosphore de Hiltorf », 4, 1113.
- STOCK (A.) et BEZOLD (H. von). Sur les composés sulfophosphorés; densités de vapeur des composés P^3S^3 et P^4S^3 , 4, 1114.
- STOCK (A.) et BODENSTEIN (M.). Sur la théorie de la décomp. de l'antimoniure d'hydrogène, 4, 1397.
- STOCK (A.), GOMOLKA (F.) et HEYNE-MANN (H.). Sur la décomp. de l'antimoniure d'hydrogène, 4, 1396.
- STOCK (A.) et GRÜNEBERG. Sur le phosphore d'azote, 4, 86.
- STOCK (A.) et WREDE (F.). Chaleur de formation du phosphore d'azote, 4, 402. — Sur la chaleur de format. de l'antimoniure d'hydrogène, 4, 1033.
- STOCK (A.) et SCHARFENBERG (W.). Sur les composés sulfophosphorés; sur le pentasulfure de phosphore, 4, 1113.
- STERMER (R.) et JOHANNSEN (D.). Sur les thiopyrazolones, 4, 550. — Sur le phényl-1-méthyl-5-pyrazol, 4, 599.
- STERMER (H.) et MARTINSEN (O.). Sur le tribromure de phosphore comme réducteur; transf. des pyrazolones en pyrazols, 4, 1090.
- STOHR (E.). Voy. BRAND (K.).
- STOKES (E. M.). Voy. SPENCER (J. F.).
- STOKES (H. N.). Action de différentes solutions sur la pyrite et la marcasite, 4, 291. — Sulfures ferreux et ferriques, 4, 296.
- STOKES (H. N.) et CAIN (J. R.). Acide sulfocyanique, 4, 480. — Déterm. colorimétrique du fer, 4, 557.

- STOKLARA (J.), ERNEST (A.) et CHO-
CENSKY (K.). Sur la diastase glyco-
lytique dans les organismes végé-
taux, 4, 43, 346.
- STOLLÉ (R.). Sur la transf. de dérivés
hydraziniques en composés hétéro-
cycliques, 4, 605. — Sur la transf.
des dér. hydraziniques en comp.
hétérocycliques. N aminotriazols (s.-
dihydrotétrazines), 4, 948.
- STOLTZ (K.). Sur la manière dont se
comporte dans l'organisme animal
la glucosamine et son premier pro-
duit de transformation, 4, 1327.
- STONE (G. C.) et WARING (W. G.).
Rapport sur l'analyse des minerais
de zinc, 4, 335.
- STORTENBEKER (W.). Sur le bichromate
de rubidium 3, 481. — Sur le poly-
morphisme du bichromate de rubi-
dium, 4, 202. — Note sur les sels
thalleux, 4, 211.
- STORZ (L.). Voy. WEINLAND (B. F.).
- STRANSKY (I.). Moyen de titrage rap-
pide de l'ac. carbonique libre dans
les eaux minérales, 4, 1102.
- STRAUS (F.) et CASPARI (F.). Sur les
dicinnaménylchlorocarbinols (2^e c.
sur la dibenzylidène acétone et le
triphénylméthane), 4, 1621.
- STRAUS (H.). Voy. FISCHER (O.).
- STRAUSS (E.). Voy. ABDERHALDEN (E.).
- STRECKER (W.). Sur la précipitation
du fer en prés. d'acide tartrique, 4,
334.
- STREIBERGER (F.). Voy. MATTHES
(H.).
- STREMMÉ (H.) et SPATE (F.). La dé-
comp. des « kaustobiolithes », 4,
62.
- STRITAR (M. J.). Voy. FANTO (R.).
- STRITAR et FANTO (R.). Théorie de la
saponification, 4, 79.
- STROW (A.). Voy. WHITNEY (W. R.).
- STUDER (J. S.). Une modif. pour l'em-
ploi de la pipette de Hempel, 4,
1536.
- STUMMER (R.). Condens. du carbazol
et de l'oxyde de diphenyle avec
l'anhydride phthalique, 4, 186.
- STUTZER (A.). L'emploi du nitrate de
calcium dans les fusions oxydantes,
4, 57. — Recherches sur la teneur
de denrées végétales en azote, phos-
phore et soufre à l'état de combi-
naison organique, 4, 1392.
- STUTZER (A.) et MERRIS (E.). De l'ac-
tion des diastases de la muqueuse
stomacale et du suc pancréatique
sur les protéiques végétaux, 4,
1451, 1572.
- STUTZER (A.), MERRIS (E.) et SEIDLER
(L.). La recherche de l'azote con-
tenu dans les excréments sous la
forme de produits provenant des
échanges nutritifs, 4, 1594.
- SUCHANNEK. Voy. KAUFER (F.).
- SUCHTING (H.). Sur le dos. de l'aci-
dité du sol, 4, 610.
- SUDBOROUGH (J. J.) et GITTINS (J. M.).
Les constantes d'éthérification des
ac. gras normaux, 4, 853.
— Voy. JAMES (T. C.).
- SUDBOROUGH (J. J.) et THOMAS (E. R.).
Constantes d'éthérif. des acides
acryliques substitués, 4, 78.
- SUIDA (W.). Voy. GELMO (P.).
- SULLIVAN (A. L.) et CRAMPTON (C.
A.). Aspect cristallin du tartrate de
calcium, son applic. à la rech. de
l'ac. tartrique et des tartrates, 4,
877.
- SUNDE (E.). Voy. GOLDSCHMIDT (H.).
- SUNDWIK (E. E.). Sur la cire de Psylla,
4, 1313. — Sur la cire des bour-
dons, 4, 1342.
- SURENJANZ (S.). Voy. TSCHUGAEFF
(L.).
- SUTO (K.). Voy. KUMAGAWA (M.).
- SVEDBERG (T.). Le mouvement propre
des particules colloïdales et le
deuxième principe de la thermody-
namique, 4, 1032.
- SWAIN (R. E.), Voy. HARKINS (W.
D.).
- SWAIN (R. E.) et HARKINS (W. D.).
Fumées de fonderies; l'arsenic dans
la végétation exposée aux fumées
de fonderies, 4, 1534.
- SWARTS (F.). Sur la chloruration de
l'alcool bисуoré, 3, 1048. — Sur la
chaleur de format. des composés
organiques fluorés, 3, 1048.
- SYME (W. A.). Voy. ACREE (S. F.).
- SZÉKI (T.). Voy. FÁBINYI (R.).

T

- TABER (W. C.). Voy. BELL (J. M.).
- TABOURY (F.). Voy. RODRoux (F.).
- TAFEL (J.). Sur les produits intermé-
diaires dans les réact. chimiques,
4, 661. — Sur un mode remarqua-
ble de format. des dér. alcoylés du
mercure, 4, 1651.
- TAFEL (J.) et DODT (J.). Réduction de
la théophylline et de la paraxan-
thine, 4, 241.
- TAFEL (J.) et EMMERT (B.). Contrib. à
l'étude de la réduction électrolytique
de la succinimide, 4, 409.
- TAFEL (J.) et HAHN (H.). Réduction
complète de la l'éther benzylacétyla-
cétique, 4, 693.
- TAFEL (J.) et HOUSEMAN (P. A.). Sur
l'isopurone, 4, 240.

- TAFEL (J.) et LAWACZEK (P.). Sur la thiopyrrolidone, **4**, 1326.
- TAFEL (J.) et WASSMUTH (O.). Sur la pyrrolidone, **4**, 1234.
- TAKAKI (K.). Contrib. à l'étude du lysinogène des globules sanguins, **4**, 1445. — Sur les constituants du cerveau, fixateurs du poison tétanique, **4**, 1446.
- TALBOT (H. P.). Voy. WOODMAN (A. G.).
- TAMBACH (R.) et JAEGER (C.). Recherches sur la narcéine, **4**, 722.
- TAMBOR (J.). Synthèses dans le groupe de la flavone, **4**, 1150. — Sur l'éther diméthylque de l'isoorcécétophénone, **4**, 1151.
- TAMMANN (G.). Sur l'isomorphisme des éléments, **4**, 194. — Sur la propr. que possèdent les éléments de pouvoir se combiner entre eux, **4**, 737. — Voy. ISAAC (E.). — Voy. LAUTSCH. — Voy. TREITSCHKE (W.).
- TANATAR (S. M.). Sur la valence et le poids atomique du glucinium, **4**, 1539.
- TANRET (Ch.). Sur l'ergostérine et la fongistérine, **3**, 853.
- TAPPEINER (H. von). De l'action sensibilisatrice de substances fluorescentes sur la levure et sur le suc de levure, **4**, 1375.
- TASSILLY (E.). Voy. PERROT (E.).
- TASSILLY (E.) et LEROIDE (J.). Sur le gayacol iodé, **3**, 3, 124.
- TAUB (L.). Voy. DIMROTH (O.).
- TAYLOR (J.). Voy. DIXON (A. E.).
- TCHERKHOVITCH (V.). Sur l'éther phthalique ac. du β -méthyl-cyclohexanol, **4**, 1629.
- TCHÉLINTSEF (V.). Réaction de transf. des composés organomagnésiens libres en composés oxoniques de Grignard-Baeyer et ét. thermochimique de cette réaction, **4**, 189. — La transf. des comb. organomagnésiennes « individuelles » en complexes aminés et son ét. thermochimique, **4**, 463. — Sur les comb. des composés organo-magnésiens halogénés avec les amines tertiaires, **4**, 1016. — Nouveaux complexes éthers des composés organomagnésiens, **4**, 1130.
- TCHERNIAC (J.). Voy. BRAUN (A.).
- TCHITCHIBABINE (A. E.). Sur la synth. des bases pyridiques au moyen des ald. de caractère saturé et de l'ammoniaque, **4**, 183. — Sur l'éther éthylpropénylique, **4**, 223. — Sur le triphénylméthyle, **4**, 590. — Sur le diphenyl-3-pyridylcarbinol, **4**, 944. — Pentaphényléthane et hexaphényléthane, **4**, 1222. — Sur la formule de structure du triphényl-méthyle, **4**, 1425. — Sur une combin. cristallisée de l'ac. acétique et de l'ac. bromhydrique, **4**, 1546.
- TEAGUE. Voy. BUXTON (B. H.).
- TEAGUE (O.) et BUXTON (B. H.). L'agglutination au point de vue physique, **4**, 1030.
- TECLU (N.). Contrib. à la recherche de la limite d'explosion dans des mélang. gazeux, **4**, 562. — Appareils de cours, **4**, 640. — App. de laboratoire, **4**, 640.
- TEEPLE (J. E.). Extraction de l'essence de térébenthine des résidus de bois, **4**, 63.
- TELLE (H.). Sur la kamala et la rottérine, **4**, 1634.
- TEMME (P.). Voy. HARRIES (C.).
- TEMPANY (H. A.). Voy. WATTS (F.).
- TERROINE (E. F.). Voy. KALABOUKOFF (M^{lle} L.). — Voy. MAYER (A.).
- TERUUCHI (Y.). L'action du suc pancréatique sur l'hémolyse du venin de cobra et ses combinaisons avec l'antitoxine et la lécithine, **4**, 355.
- TEZNER (E.). Contrib. à l'étude de l'abaissement du point de congélation des liquides physiologiques, **4**, 1351.
- THATCHER (R. W.). Comparaison des méth. employées pour déterm. les qualités de cuisson de la farine, **4**, 633. — Réaction entre la chaux et le soufre, **4**, 1114.
- THATCHER (R. W.) et WATKINS (H. R.). Effet de l'ombre pendant la maturité sur les constituants probables du grain de froment, **4**, 626. — Etude sur l'azote du blé et sa distrib. dans les différentes parties de la plante, **4**, 626.
- THEIMER (E.). Voy. GRUN (A.).
- THIELE (H.). Quelques réactions dans la lumière ultra-violette, **4**, 965.
- THIELE (H.) et FLADE (R.). Sur la purification des eaux, **4**, 143.
- THIELE (J.) et GUNTHER (F.). Sur les dér. de la dicyanohydroquinone, **4**, 683.
- THIELE (J.) et STEMMIG (G.). Sur les chaînes à sept membres formées par les β -dicétones et les *o*-diamines, **4**, 1238.
- THIEN (O.). Voy. KAUFER (F.).
- THIERFELDER (H.). Voy. STERN (M.).
- THODE (C.). Ethers de l'alizarine, de la flavopurpurine, de l'oxy-anthraxine et de l'oxychrysazine, **4**, 702.
- THOLE (B. T.). Voy. DUNSTAN (A. E.).
- THOMAS (C.). Sur les combinaisons ammoniacales de cétones, **4**, 1619, 1620.
- THOMAS (C.) et LEHR (H.). Contrib. à la connaissance de la méthyl-*p*-tolylcétone, **4**, 1619. — Sur les com-

- bin. ammoniacales des cétones, **4**, 1620.
- THOMAS. Voy. GAUNT.
- THOMAS (E. R.). Voy. SUDBOROUGH (J. J.).
- THOMAS (V.). Sur qq. dérivés du thiophène, **3**, 1053.
- THOMAS (W.). Nouv. réact. de l'ac. lactique, **4**, 53.
- Voy. HENRICH (F.).
- THOMPSON (H. B.). Voy. KENZIE (A. Mc.).
- THOMPSON (J. T.). La valeur de la fosse septique dans la purification des eaux d'égouts, **4**, 1659.
- Voy. CURTIUS (T.).
- THOMPSON (M. D.) et SAGE (M. W.). Energie libre du chlorure de nickel, **4**, 1288.
- THOMS (H.). Sur la rottlerine, **4**, 1634.
- THOMSON (D.). Voy. PATTERSON (T. S.).
- THORNER (W.). Déterm. rapide de la teneur en eau des matières alimentaires et autres substances, **4**, 621.
- Brûleur pour analyses spectrales, **4**, 1104.
- THORPE (J. F.). La formation et les réact. des composés iminés. La format. de la naphtylènediamine-1.4 à partir du γ -imino- α -cyano- γ -phénylbutyrate d'éthyle, **4**, 164.
- Voy. ATKINSON (E. F. J.).
- Voy. LEES (N.).
- Voy. MOORE (C. W.).
- Voy. SMITH (A. R.).
- TICHOMIROV (N. D.). De l'action des alcalis sur la diastase protéolytique du suc gastrique, **4**, 1438.
- TICHTCHENKO (V. E.). Action des alcoolates d'aluminium sur les ald.; nouveau mode de condens. des ald. avec formation d'éthers-sels, **4**, 982.
- Voy. KONOVALOF (M. J.).
- TICHTCHENKO (V. E.) et ses élèves. Action des alcoolates d'aluminium sur les ald.; nouv. mode de condens. des ald. avec formation d'éthers-sels, **4**, 1121.
- TICHTCHENKO (V. E.) et GRIGORIEF (G. N.). Action de l'amalgame de magnésium sur l'ald. isobutyrique, **4**, 1123.
- TICHTCHENKO (V. E.) et VORONKOF (M. P.). Action de l'amalgame de magnésium sur l'ald. acétique, **4**, 1124.
- TIFFENEAU (M.). Voy. BÉHAL (A.).
- TIFFENEAU (M.) et MARIE (A.). Sur les substances capables de neutraliser la toxine tétanique, **3**, 2.
- TILGNER (M.). Voy. PEIFFER (P.).
- TIMPE (H.). Méth. aréométrique de déterm. des graisses, **4**, 339.
- TINGLE (J. B.) et BLANCH (F. C.). Sur la nitration de l'aniline et de quelques-uns de ses dérivés, **4**, 780.
- TINGLE (J. B.) et CRAM (M. P.). Sur la prépar. des dér. succinique et phthalique de l'aniline, **4**, 792.
- TINGLE (J. B.) et LOVELACE (B. F.). Condens. intra-moléculaire de l'ac. phthalanilique et de qq. composés voisins, **4**, 1139.
- TINGLE (J. B.) et ROBINSON (C. J.). De l'action des amines sur l'ac. camphoroxalique, **4**, 806.
- TINGLE (J. B.) et RUELHER (H. F.). Etudes de nitration; courbes de fusion des différentes nitranilines; nouv. méth. pour déterminer la composition des mél. binaires, **4**, 1321.
- TINGLE (J. B.) et WILLIAMS (L. F.). Dérivés acidylés des *o*- et *p*-aminophénols, **4**, 783.
- TINKLER (C. K.). Etude des sels perhalogénés, **4**, 69.
- TITHERLEY (A. W.). Phénybenzométhoxazone et ses dérivés, **4**, 912.
- TIZARD (H. T.). Voy. SIDGWICK (N. V.).
- TOCH (M.). Action de la lumière solaire sur les peintures et vernis, **4**, 1469.
- Voy. ILHINEY (P. C.).
- TOGAMI (K.). De l'influence de qq. consommations d'agrément sur l'action des diastases digestives, **4**, 1576.
- TOLLENS. Goutte et rein atrophique. Excrétion d'ac. urique et de bases puriques dans l'urine et dans les excréments du goutteux avec lésions rénales, **4**, 1336.
- Voy. LEFÈVRE (K. U.).
- Voy. MAURENBRECHER (A. D.).
- Voy. MAYER (W.).
- Voy. RORIVE (F.).
- TOLLOCZKO (St.). Voy. BRUNER (M. L.).
- TOLMANN (L. M.). Voy. CRAMPTON (C. A.).
- TOLSTOPJATOW (W.). Bromure d'isobutyle et bromure de butyle tertiaire, **4**, 1040.
- TORREY (H. A.) et BREWSTER (C. M.). Action de l'anhydride phthalique sur la résacétophénone, **4**, 1324.
- TORREY (H. A.) et HUNTER (W. H.). Sur les sels d'argent isomères, rouge et blanc, du tribromo-2.4.6-phénol, **4**, 862.
- TORREY (H. A.) et KIPPER (H. B.). Hydrazones des oxycétones aromatiques, **4**, 310. — Hydrazones d'oxycétones; phénates alcalins insolubles, **4**, 1321.
- TORREY (H. A.) et ZANETTI (J. E.). Sur le pyromucylacétate d'éthyle, **4**, 813.
- TOUTOURINE (N.). Propriétés thermoelectriques des alliages, **4**, 96.
- TOWER (G. E.). Voy. DEAN (A. L.).

- TRAUBE (J.). I. Valence, indice de réfraction et volumes. — II. Volumes, valence et réfraction, **4**, 641. — III. Corps associés, **4**, 642. — De l'action que des corps solubles dans les lipoides exercent sur les globules rouges, **4**, 1584. — Sur la question du complément, **4**, 1585. — Sur la question de la virulence des bactéries, **4**, 1585. — Sur la question de la spécificité, **4**, 1586.
- TRAUBE (J.) et GOLDENTHAL (C.). Le globule rouge et son contenu, **4**, 1585.
- TRAUBE (W.). Action de l'ammoniaque sur la méthyléthyl-cétone, **4**, 1241. — Sur la réduction de l'éther oxalique, **4**, 1605.
- TRAUBE (W.) et WINTER (F.). Synth. de la méthyl-3-hypoxanthine, **4**, 1650.
- TRAUTZ (M.) et ANSCHUTZ (A.). Observations sur l'influence de la lumière sur la cristallisation des sol. sursaturées, **4**, 410. — Solub. des sels alcalino-terreux oxyhalogénés : Sels de baryum, **4**, 1302.
- TRAUTZ (M.) et HENNING (H.). La relation de Winkler entre le frottement interne et l'absorption gazeuse, 1282.
- TRAVERS (M. W.). Sur l'amalgame d'ammonium, **4**, 426. — Sur l'adsorption et l'occlusion. La nature de la soi-disant phase solide, **4**, 1030.
- TRAVERS (M. W.) et USHER (L. F.). Sur l'état de certains corps au point critique, **4**, 1291.
- TRAXL (W.). Sur la désamidoédestine, **4**, 1165.
- TREIBICH (A.). Acide acétylène-dicarbonique, **4**, 664.
- TREITSCHKE (W.) et TAMMANN (G.). Alliages de fer et de chrome, **4**, 1179.
- TREKHTSINSKY (R.). Prép. du chloroforme par électrolyse, **4**, 1392.
- TREPHILIEFF (H.). Dérivés bromés des ac. diméthyl- et triméthylfurfurane-dicarboniques, **4**, 873. — Sur un mode de synth. de l'ac. tétrahydro-quinone-dicarbonique, **4**, 997. — Sur la constit. de l'ac. méthronique, **4**, 1009.
- TRÈVES (Z.) et SALOMONE (G.). De l'action de l'ac. azoteux sur les protéiques, **4**, 1367.
- TREVOR (J. E.). Pression osmotique, **4**, 1108. — Commentaire de la première loi de la thermodynamique, **4**, 1473.
- TRILLAT et SAUTON. L'amertume du lait et des fromages, **3**, 162.
- TRÖGER (J.), BERLIN (H.) et FRANKE (M.). Sur la formule de constit. probable de l'ac. sulfonique $C^{13}H^{11}N^4SO^3$ formé par l'act. de l'ac. sulfureux sur le diazobenzène, **4**, 1615.
- TRÖGER (J.) et FRANKE (M.). Sur l'act. de l'ac. sulfureux sur le sulfate de diazobenzène, **4**, 1614.
- TRÖGER (J.) et SCHAUB (F.). Sur l'act. de l'ac. sulfureux sur le chlorure de *m*-diazotoluène et son sulfate, **4**, 1613.
- TRÖGER (J.), WARNECKE (G.) et SCHAUB (F.). Sur la formule de constit. probable de l'ac. sulfonique formé par action de l'ac. sulfureux sur le *m*-diazotoluène, **4**, 1614.
- TRUCHSÈSS (H.). Voy. LIEBERMANN (C.).
- TRUEBLOOD (B.). Voy. LIND (S. C.).
- TSAKALOTOS (D. E.). Sur la viscosité des mél. binaires des composés organiques. Formation de combin. moléculaires à l'état liquide. Mélanges d'aniline et de *m*-crésol, d'*n*-toluidine et de *m*-crésol, d'acétone et de chloroforme, **3**, 234, 242. Mélanges d'acide acétique et de pyridine, d'ac. butyrique et de pyridine. Conclusions, **3**, 242.
- TSCHAPLOWITZ (F.). Sur la valeur du cacao, **4**, 1468.
- TSCHERNE (R.). Voy. HERZIG (J.).
- TSCHIRCH (A.) et WOLFF (M.). Nouvelles rech. sur la sandaraque, **4**, 1638.
- TSCHUDIN (E.). Voy. FICHTER (F.).
- TSCHUGAEFF (L.). Sur une méthode sensible pour la rech. du Ni en prés. du Co, **3**, 346. — Sur une nouv. synthèse des α -dicétones, **4**, 3. — Sur les cobalt-dioximines, **4**, 97. — Sur la cobalti-aminonitritodiméthylglyoximine, **4**, 852. — Sur l'influence de l'enchaînement cyclique sur le degré de stabilité des combinaisons complexes, **4**, 563. — Sur la corrélation entre la nature chim. des amines et leur prop. de former des combinaisons complexes, **4**, 855. — Sur les comb. complexes de l' α -benzoylpyridine-oxime, **4**, 943. — Sur les cobalt-dioximines, **4**, 990. — Stabilité relative de qq. métaamines, **4**, 1188. — Qq. remarques sur l'enchaînement dans les combin. complexes, **4**, 1208. — Sur les dér. complexes des imides organ. ; contrib. à l'étude de la réaction du biuret, **4**, 1480, 1551.
- TSCHUGAEFF (L.) et SOKOLOFF (W.). Sur qq. comb. complexes de la *l*-propylène-diamine optiquement active, **4**, 1607.
- TSCHUGAEFF (L.) et SURENJANZ (S.). Sur qq. combinaisons complexes de l'oxalène-diamidoxime, **4**, 1210.
- TSCHUPROWA (M.). Voy. SCHUKAREW (A.).
- TELSTNER (I.) et RÉFORMATSKY (A.).

- Action du magnésium sur les éthers, 4, 804.
- TSONEF (P.). Voy. PÉTREKO-KRITSCHENKO.
- TSWETT (M.). Sur la nature du prod. dénommé « chlorophylle cristallisable » (métachlorophyllène), 4, 1565. — Le nouv. système des dér. chlorophylliens, 4, 1566. — Sur la phéophytine et les chlorophyllanes, avec des conclusions relatives à la phylloxanthine, 4, 1566.
- TUBANDT (C.). Cinétique des réact. en sol. non aqueuse, 4, 1026.
- TUCK (W. B.). Voy. BALY (E. C. C.).
- TUCKER (S. A.). Applic. de l'électrochimie à la chimie industrielle, 4, 1457. — Four à résistance de platine pour points de fusion et combustions, 4, 735.
- TURK (F.). Voy. ROSENTHAL (L.).
- TURK (M. O.). Voy. HARRIES (C.).
- TURNAU (R.). Voy. MEYER (H.).
- TURRENTINE (J. W.). Action du persulfate d'ammonium sur les métaux, 4, 765.
- TUTIN (F.). La réact. entre le chlorure de méthylène et le dér. sodé du malonate d'éthyle, 4, 435. — La const. de l'ombellulone, 4, 878. — Voy. BARROWCLIFF (M.). — Voy. POWER (F. B.).
- TUTWILLER (C. C.). Hygromètre pour déterminer la temp. minima du gaz dans les conduites principales, 4, 1464.
- TWISS (D. F.). Voy. PRICE (T. S.).
- TWITCHELL (E.). Un réactif des graisses, 4, 476.

U

- UBBELOHDE. Réponse à J. Reiff, 4, 612.
- UHLER (H. S.). Voy. JONES (H. C.).
- ULFLENS (F.). Contrib. à la connaissance des modes de combinaisons des bases trivalentes avec des ac. bivalents en général; de qq. silicates d'alumine en particulier, 4, 1178.
- ULLMANN (F.), BADER (W.) et LABHARDT (H.). Transf. de l'acridone en dérivés de la phénylacridine, 4, 939.
- ULLMANN (F.) et FUKUI (M.). Sur l'α-amino-*p*-oxy-diphénylamine, 4, 1155.
- ULLMANN (F.) et MAAG (R.). Sur les combinaisons du *n*-phénylacridinium, 4, 33.
- ULLMANN (F.) et PANCHAUD (L.). Synth. de l'euxanthone, 4, 704.

- ULLMANN (F.) et SPONAGEL (P.). Sur la phénylation des phénols, 4, 670.
- ULRICH (G.). Etudes sur le pouvoir réducteur des fibres animales, 4, 1359.
- ULRICH (T.). Sur la colombine, 4, 814.
- UPSON (F. W.). Voy. AVERY (S.).
- URANO (F.). Action des anhydrides d'acide sur la créatine et la créatinine, 4, 5. — Sur le mode de fixation de la créatine dans le muscle, 4, 49.
- URBAIN (G.). Sur le spectre d'étincelle ultra-violet du dysprosium et sur les propr. magnétiques remarquables de cet élément, 3, 1177.
- URBAN (G.). Sur les quinhedrones mixtes, 4, 165.
- USHER (F. L.). Voy. TRAVERS (M. W.).
- UTZ. Sur la teneur du miel en matières minérales, 4, 340, 907.

V

- VALENTINER et SCHWARZ. Sur l'eau fluoroformée, 3, 1155.
- VALETON (J. J. P.). Sur les réactions de l'ac. pentathionique en dissol. aqueuse, 3, 1046.
- VALEUR (A.). Sur le sulfométhylate d'isopartéine et l'*α*-méthylspartéine, 3, 854. — Fixat. de l'iode sur l'*α*-méthylspartéine, 3, 1109. — Voy. BÉHAL (A.). — Voy. MOUREU (C.).
- VALLÉE. Act. de l'isocyanate de phényle sur les alcools et les phénols en prés. d'une trace de Na, 3, 185. — Condens. de l'isocyanate de menthylo avec div. ac. aminés, 3, 567.
- VANDEVELDE (A. J. J.). Sur des changements de solubilité des mat. protéiques du lait et du sérum, 4, 1372. — Voy. WÆLE (H. de).
- VANINO (L.) et HARTL (F.). Sur qq. nouv. sels doubles organiques du chlorure de bismuth, 4, 1613.
- VAN'T HOFF (J. H.) et BARSCHALL (H.). L'action réciproque des sulfates de potassium et de sodium, 4, 1301.
- VAUBEL (W.). Contrib. à la connaissance de l'absorption des gaz par le charbon, 4, 193.
- VEAZEY (W. R.). Voy. JONES (H. C.).
- VEGESACK (A. von). Sur les all. ternaires de plomb, de magnésium et d'étain, 4, 217.
- VEIMARN (P. F.). App. pour déterminer la solub. des solides dans les liquides, 4, 880. — L'état colloïdal comme propr. générale de la matière, 4, 962, 1173. — Sur la faculté de cristallisation, 4, 1537.

- VELDEN (R. von den).** Sur la distribution de l'iode dans les conditions pathologiques, **4**, 1450.
- VELEY (V. H.).** Les constantes d'affinité des acides aminosulfoniques déterminées au moyen du méthylorange, **4**, 448. — Sur les réact. entre les ac. et le méthylorange, **4**, 1295.
- VERAGUTH (H.).** Voy. WILLSTAETTER (R.).
- VERNEUIL (A.).** Four à chalumeau du laboratoire, **3**, 854.
- VERNON (H. M.).** Sur la présence de l'érepsine dans le pancréas, **4**, 46.
- VERY (E. D.).** L'enlèvement et le traitement des ordures par la voirie de New-York, **4**, 1596.
- VESELY.** Voy. VOTCEK.
- VESTERBERG (A.).** Contrib. à l'étude des ac. de résines de conifères, **4**, 1230.
- VICARI (F.).** Voy. SCHULTZ (G.).
- VIETH (P.).** Sur l'analyse du beurre, **4**, 339.
- VIEWEG (W.).** Action de la lessive de soude froide sur la cellulose, **4**, 902. — Nouvelles constantes de la cellulose, **4**, 1467.
- VIGNON (L.).** Rapport entre la composition de différentes bouilles et la teneur en oxyde de carbone et ac. carbonique des gaz qu'elles donnent par distillation, **3**, 109. — Elimination de l'oxyde de carbone du gaz de houille, **3**, 793, 1179. — Sur le phénoltrisazobenzène, **3**, 1030.
- VIGNON (L.) et EVIEUX (E.).** Chaleur de neutralisation de l'ac. acétique et de l'ac. benzoïque par l'aniline en milieu benzénique, **3**, 1012. — Chaleur de neutral. de l'ac. picrique par diverses bases aromatiques en milieu benzénique, **3**, 1049.
- VIGREUX (H.).** App. pour recevoir les fractions de distillation dans le vide, **3**, 479. — Nouveau réfrigérant à aspirateur, **3**, 855. — Nouveau réfrigérant à aspirateur et récupérateur pour évaporations rapides, **3**, 858.
- VILLAVECCHIA (V.).** Voy. PATERNO (E.).
- VILLE (J.) et DERRIEN (E.).** Réactions colorées des ac. biliars avec la vanilline et avec l'alcl. anisique, **3**, 1183. — Nouv. réactions colorées des ac. biliars et des cholestérines, **3**, 887. — Act. de l'ac. hypophosphoreux sur les imines, **3**, 888.
- VILLE (J.) et MESTREZAT (W.).** Origine des nitr. tes contenus dans la salive; leur formation par réduction microbienne des nitrates éliminés par ce liquide, **3**, 46. — Recherches sur les nitrites salivaires, **3**, 54. — Les nitrites salivaires: leur origine, **3**, 212.
- VINSON (A. E.).** L'endo et l'ecto-invertase des dattes, **4**, 1525.
- VINCENT (H.).** Action de la bile sur la toxine tétanique, **3**, 399.
- VITRY (G.).** Voy. LABBÉ (H.).
- VÖGTLIN (C.).** Voy. ABDERHALDEN (E.).
- VERMANN (G. L.).** Sur les acides monocarboniques du thiophène, **4**, 277.
- VOGT (W.).** Voy. WINDAUS (A.).
- VOITINOVICI (A.).** Voy. ABDERHALDEN (E.).
- VONGERICHTEN (E.) et DENDORFF (O.).** Action des halogènes sur les dérivés morphiniques, **4**, 1267.
- VONGERICHTEN (E.) et HUBNER (O.).** Act. des halogènes sur les dér. morphiniques, **4**, 1257.
- VORLENDER (D.).** Nouveaux phénomènes accompagnant la fusion et la cristallisation, **4**, 1292. — Sur le polymorphisme des liquides, **4**, 1393.
- VORMS (V.).** Albumines de l'œuf de dinde, **4**, 1165.
- VORONKOF (M. P.).** Voy. TICHTECHENKO (V. E.).
- VORTISCH (R.).** Voy. FICHTER (F.).
- VORTMANN (G.).** Déterm. électrolytique du plomb, **4**, 832.
- VOTCEK et VESELY.** Déterm. quantit. des groupes méthyléniques faiblement liés, **4**, 957.
- VRIENS.** Dos. volumétrique de l'azote dans les nitrates, **4**, 729.

W

- WÆLE (H. de).** De l'influence qu'exerce l'autolyse sur la production de précipitines par le lait, **4**, 1372.
- WÆLE (H. de) et VANDEVELDE (A. J. J.).** L'existence d'une anticatalase peut-elle être démontrée, **4**, 1572.
- WÆNTING (R.).** Voy. KNOOR (L.).
- WAGNER.** Voy. DETERMEYER.
- WAGNER et SCHULTZ.** Dosages d'alcool éthylique par le réfractomètre à immersion de Zeiss, 737.
- WAGNER (P.).** La « cheiroline » un alcaloïde sulfuré, **4**, 1101.
- WAHL (A.).** Sur le dioximosuccinate d'éthyle, **3**, 23. — Act. de l'ac. nitrique sur le dioximosuccinate d'éthyle, **3**, 27. — Sur l'ac. dioximosuccinique, **3**, 31. — Isomérisation du dioximosuccinate d'éthyle, **3**, 35. — Sur la prép. des éth. benzoylactiques, **3**, 805, 946.
- WAHL (A.) et MEYER (A.).** Sur qq. dér. de la phénylisoxazolone, **3**, 951. — Sur les éthers hexahydrobenzoyl-acétiques, **3**, 957.

- WAKE (E.) et INGLE (H.). Sur l'indice d'iode des phénols, **4**, 1656.
- WALDEN (P.). Sur la prép. des sulfo-cyanates, cyanures et composés nitrés de la série grasse, **4**, 801. — Sur les dissolvants et ionisants organiques : mesures de conductibilité **4**, 403 ; frottement interne et sa relation avec la conductibilité, **4**, 403 ; mesures ébullioscopiques, **4**, 404 ; pouvoir dissolvant, **4**, 405. — Sur le pouvoir rotatoire des corps optiquement actifs, **4**, 414. — Sur le pouvoir rotatoire des solutions, **4**, 650.
- WALDEN (P.) et CENTNERZWER (M.). Sur la grandeur moléculaire de qq. sels dans la pyridine, **4**, 401.
- WALKER (J.). Les constantes d'affinité des électrolytes amphotères, **4**, 1287. — Remarques sur la théorie des électrolytes amphotères, **4**, 1287.
- WALKER (J.) et BEVERIDGE (H.). Monohydrate de paratoluidine, **4**, 912.
- WALKER (N.). Voy. HEWITT (J. T.).
- WALKER (P. H.). Unification des méth. de réductions du sucre, **4**, 560.
- WALKER (P. H.) et SCHREIBER (H.). Déterm. du zinc présent comme carbonate et silicate dans les minerais, **4**, 335.
- WALKER (W.). Recuit des all. d'argent, **4**, 629.
- WALKER (W. H.), CEDERHOLM (A. M.) et BENT (L. N.). Corrosion du fer et de l'acier, **4**, 570.
- WALLACH (O.). Sur le terpinène, **4**, 22. — Sur le sabinène et ses relations avec le terpinène, **4**, 24. — Sur le point d'ébull. et la nature du dipentène, **4**, 25. — Contrib. à l'ét. des terpènes et des huiles essentielles, **4**, 709, 1076, 1077, 1080. — Synth. de l' α - μ -diméthylimidazol, **4**, 1642.
- WALLACH (O.) et BODECKER (F.). Sur le terpinéol et l'essence de marjolaine, **4**, 25.
- WALLERSTEIN (M.). Voy. ILHNEY (P. C.).
- WALTHER (H.). Sur la caustification du carbonate de soude, **4**, 143. — Voy. WEGSCHEIDER.
- WALTHER (P.). Transf. de l'ac. phénylcyanopropionique et de son éther méthylque en α -amido et en éther β -méthylque de l'ac. phénylsuccinique, **4**, 1059. — Voy. HAHN (C.).
- WALTHER (P.). Synth. des ac. désylacétique et phénylphénacylacétique, **4**, 1061.
- WALTHER (R. von). Contrib. à la connaissance de l'action de la bromacétophénone sur les thio-urées, **4**, 606.
- WALTHER (R. von) et GREIFFENHAGEN (O.). Action de la bromacétophénone sur les sénévoles et les thiouréthanes, **4**, 606.
- WALTON (J. H.). Déterm. colorimétrique du titane, **4**, 557.
- WALTON (T. U.). Sur un dépôt remarquable dans les tubes d'une chaudière, **4**, 627.
- WARING (W. G.). Voy. STONE (G. C.).
- WARNECKE (G.). Voy. TIEGER (J.).
- WARTENBERG. Point de fusion du tungstène pur, **4**, 899.
- WARTENBERG (H. v.). Détermination de la dens. de vapeur à très haute température, **4**, 1172. — Sur la dissoc. de la vapeur, **4**, 1235. — Voy. NERNST (W.).
- WARYNSKI et MDIVANI. Sur un procédé de dos. stannométrique des vanadates alcalins, **3**, 626.
- WASHBURN (E. W.). Théorie et pratique de la déterm. iodométrique de l'ac. arsénieux, **4**, 1167.
- WASSERMANN (E.). Voy. SCHOLTZ (M.).
- WASSMUTH (O.). Voy. TAFEL (J.).
- WATKINS (H. R.). Voy. THATCHER (R. W.).
- WATT (H. E.). Dos. de l'orcine dans les lichens à orseille, **4**, 1656.
- WATTS (F.) et TEMPANY (H. A.). La déterm. polarimétrique du saccharose. L'effet de la défécation par le sous-acétate de plomb sur l'activité optique et le pouvoir réducteur des sol. sucrées, **4**, 878. — Sur la conservation de la liqueur de Fehling, et le dos. volum. des sucres réducteurs, **4**, 1653.
- WEDER (H.). Sur les prod. de condens. de l'éther lévulique, de l'ac. cyanhydrique et des anilines p -substituées, **4**, 874. — Prép. de l'ac. chloroplatinique par électrolyse du noir de platine, **4**, 1117. — Voy. NOYES (W. A.).
- WECHSLER (E.). Voy. CLARKE (R. W. L.). — Voy. LAPWORTH (A.).
- WEDEKIND (E.). Sur la radioactivité du molybdate d'uranyle, **4**, 289. — Remarques au sujet du mémoire de M. Binet du Jassoneix sur la prép. et les propr. des borures de manganèse MnB et MnB^2 , **4**, 570. — Sur la bromuration de la santonine, **4**, 1229. — Contrib. à la connaissance de la santonine, **4**, 1639. — Voy. FRELICH (E.).
- WEDEKIND (E.) et FRELICH (E.). Dédoublement de l'hydrate d'éthylméthylbenzylphénylammonium, **4**, 306. — Sur les sels ammoniums dans la série de la p -phénétidine et sur l'activité des méthyl-allyl-benzyl- p -éthoxyphénylammoniums, **4**, 579.

- WEDEKIND (E.) et WEDEKIND (O.). Sur l'activation d'une base ammonium asymétrique cyclique; 3^e com. sur l'azote asymétrique, **4**, 1643.
- WEDEKIND (O.). Voy. WEDEKIND (E.).
- WEERMANN (R. A.). Sur l'action de l'hypochlorite de potassium sur l'amide cinnamique, **4**, 248.
- WEGSCHEIDER (R.). Sur la caustification du carbonate de soude, **4**, 143, 739. — Sur l'éthérification d'acides bi- et polybasiques non symétriques. Sur les éthers acides aminotéréphthali-ques, **4**, 487.
- WEIGSCHEIDER (R.) et FRANKL (E.). Sur les réact. anormales; actions des alcoylhalogènes sur les sels, **4**, 3.
- WEIGSCHEIDER et WALTER (H.). Sur la caustification du carbonate de soude, **4**, 143.
- WEIDLICH (R.). Voy. BULOW (C.).
- WEIGEL (O.). La solub. des sulfures des métaux lourds dans l'eau pure, **4**, 1033.
- WEIGERT (W.). Voy. SACHS (F.).
- WEINLAND (H. F.) et KÜHL (H.). Combinaisons du sulfate stannique avec les sulfates métalliques, **4**, 210. — Sur les combin. du sulfate de titane avec les sulfates alcalino-terreux, **4**, 210. — Sur les combin. des molybdates avec les sulfates, **4**, 206.
- WEINLAND et SCHUMANN. Sur le sulfate monochlorochromique, **4**, 898. — Sur des combinaisons de sels dichlorochromiques avec des sels ammoniacaux, **4**, 976.
- WEINLAND (H. F.) et STORZ (L.). Sur les niobates chlorés et bromés et sur les tantalates chlorés, **4**, 219.
- WEIR (J.). Voy. IRVINE (C.).
- WEISBERG (J.). Sur une matière lévogyre trouvée dans les betteraves altérées, **3**, 601.
- WEISS (F.). Recherches sur la formation de la prolamine du saumon, **4**, 371.
- WEISS (H.). Etude pharmacologique et phytochimique de l'écorce et des fruits de *Aegiceras majus* G. au point de vue particulier de la saponine, **4**, 1631.
- WEIZ (H.). Solarisation dans les couches de bromure d'argent, **4**, 410.
- WEIZMANN (C.). Voy. BENTLEY (W. H.).
- WELDE (C.). Voy. CURTIUS (T.).
- WELLS (H. L.). Voy. JAMIESON (G. S.).
- WELLS (H. C.). Instabilité de certains tungstates dans l'eau, **4**, 296. — Voy. RICHARDS (T.). W.
- WELLS (R. C.) et ADAM (D. J.). Système carbonate de sodium et eau, **4**, 466.
- WENDEL (A.). Voy. EHRLICH (F.).
- WENTZEL (F.). Voy. KEHRMANN (F.).
- WENTZEL (O.). Sur l'emploi des filtres en pierre naturelle, **4**, 736.
- WERNER (A.). Sur les sels hydroxo-aquo-hydriline-diaminecobaltiques et diaquo-dipyridine-diaminecobaltiques, **4**, 655. — Sur les sels « hexamine » stéréoisomères, **4**, 656. — Sur les métalamines à noyaux multiples. Sur les sels dodécamine et hexa-éthylène-diamine-hexol-tétracobaltiques, **4**, 894. — Isomérisie de structure des sulfocyanates et des nitrites, **4**, 896. — Sur les combin. ammoniacoruthéniques. Troisième contrib. à la théorie de l'hydrolyse, **4**, 900. — Théorie des bases, **4**, 1169. — Sur les métalamines à plusieurs noyaux; sels octaminedioldicobaltiques, **4**, 1189. — Sur les sels hydroxopentamine-cobaltiques; contrib. à la théorie de l'hydrolyse, **4**, 1190. — Sur les sels hydroxo-aquo-tétramine-cobaltiques, **4**, 1192. — Sur une nouv. classe de sels basiques, les sels d'oxonium inorganiques anormaux, **4**, 1193. — Sur les sels chloro-nitrotétramine-cobaltiques, **4**, 1194. — Sur les combin. dihydrotétramine-platiniques, **4**, 1197. — Constit. des sels minéraux basiques et des sels complexes de même structure, **4**, 1303. — Sur les métalamines à noyaux multiples. — Sels octamine- μ -amino-ol-dicobaltiques, **4**, 1305; sels hexamine-triol-dicobaltiques, **4**, 1307. — Sur les sels dichloro-1,2-tétramine-cobaltiques (ammoniacovioléo), **4**, 1307.
- WERNER (A.) et DAWE (K.). Sur les sels di-isosulfocyno-di-propylénédiamine et dipropylénédiamine-cobaltiques, **4**, 895.
- WERNER (A.) et DUBSKY. Sur les sels dihydroxo-diaquo-diamine-chromiques. Contrib. à la théorie de l'hydrolyse, **4**, 1186.
- WERNER (A.) et FRÉLICH (A.). Sur les sels dichloro-dipropylénédiamine-cobaltiques stéréoisomères, **4**, 894.
- WERNER (F.). Voy. LEY (H.).
- WESCHLER (E.). Voy. LAPWORTH (A.).
- WESTERGAARD (E.). Application du tintomètre de Lovibond à l'analyse des spiritueux, **4**, 621.
- WESTON (R. S.). Déterm. du manganèse dans l'eau, **4**, 612.
- WESTON (F. E.) et JEFFREYS (C. W.). La recherche du sulfite de sodium, en prés. du sulfate et de l'hyposulfite de sodium, **4**, 875.
- WEYL (T.). Réductions avec le phosphore amorphe. Act. du phosphore amorphe et de l'ac. chlorhydrique de $d=1.19$ sur le nitrobenzène, **4**, 48).

- WHEELER (A. S.). Condens. du chloral avec les amines primaires aromatiques, 4, 1132. — Nouv. réact. colorée des lignocelluloses, 4, 1533.
- WHEELER (H. L.). Sur la synth. de l'ac. iodogorgonique, 4, 785. — Recherches sur les pyrimidines, acide uracile-carbonique-4, 4, 822.
- WHEELER (H. L.) et JOHNS (C. O.). Recherches sur les pyrimidines, 4, 1157.
- WHEELER (H. L.), JOHNSON (T. B.) et JOHN (C. O.). Recherches sur la pyrimidine, synth. de l'ac. uracile-carbonique-5, 4, 819.
- WHEELER (H. L.) et SPEN (C. F.). Recherches sur les pyrimidines, 4, 1158.
- WHEELER (P.). Voy. LEWIS (G. N.).
- WHEELER (R. V.). Voy. BONE (W. A.).
- WHEELER (W. F.). Voy. PARR (S. W.).
- WHERRY (E. T.) et SMITH (E. F.). Emploi d'une anode rotative dans la précipitation électrolytique de l'uranium et du molybdène, 4, 559.
- WHETHAM (W. C. D.). La conductibilité électrique des sol. étendues d'acide sulfurique, 4, 408.
- WHITELEY (M. A.). Etudes dans la série de l'ac. barbiturique. — Acide diphenyl-1:3-barbiturique et ses dér. colorés, 4, 458.
- WHITNEY (J. L.). Voy. FALTA (W.).
- WHITNEY (W. R.) et STROW (A.). Corps en suspension dans les sol. alcalines diluées, 4, 290.
- WHORTER (J. E. M.). Voy. LIVINGSTONE (J.).
- WIECHOWSKI (W.). Les prod. de la destruction diastatique de l'ac. urique, 4, 52. — Une méth. pour l'ét. chim. et biologique d'organes vivants, 4, 51. — La signification de l'allantoïne dans le métabolisme urique, 4, 1362.
- WIECHOWSKI (W.) et WIENER (H.). Sur les propr. et sur la prép. de la diastase uricolytique du rein de bœuf et du foie de chien, 4, 52.
- WIEDEMANN (E.). L'alchimie chez les arabes, 4, 1169.
- WIELAND (H.). Sur le chlorure de l'ac. acétidroxamique, 4, 235. — Contrib. à la connaissance des oxydes de nitriles, 4, 442. — Nouv. synth. de l'ac. fulminique; sur le processus de format. de cet acide au moyen de l'alcool et de l'ac. nitrique, 4, 578. — Contrib. à la connaissance des hydrazines et des amines tertiaires aromatiques, 4, 994. — Sur les dér. azoïques et nitrosés de la série grasse, 4, 1053.
- WIELAND (H.) et BAUER (H.). Bromure de cyanogène et hydroxyla-
- mine, 4, 236. — Décomp. spontanée du chlorure benzhydroxamique, 4, 443.
- WIELAND (H.) et STEUZE (H.). Sur la phényl-isocrotophénone, 4, 1498.
- WIENECKE (L.). Voy. GROSMANN (H.).
- WIENER (H.). Voy. WIECHOWSKI (W.).
- WIENHAUS (H.). Sur l'homofenchène, 4, 1076.
- WIGGIN (J. D.). Voy. BOGERT (M. T.).
- WIKANDER (E. H.). Voy. WILLGERODT (C.).
- WILD (A.). Voy. PELET-JOLIVET (L.).
- WILDERMANN (M.). Voy. MOND (R. L.).
- WILDI (S.). Voy. BAMBERGER (E.).
- WILLIAMS (L. F.). Voy. TINGLE (J. B.).
- WILKINSON (C. D.). Voy. BENNETT (G.).
- WILKINSON (J. A.) et GILLET (H. W.). Tensions de polarisation des sol. de nitrate d'argent, 4, 75.
- WILKS (W. A. R.). Voy. PURNIS (J. E.).
- WILLARD (J. T.). Existence du cuivre dans les huîtres, 4, 1332.
- WILLCOX (O. W.). Courbes de décomp. de qq. nitrocelluloses américaines, 4, 1108.
- WILLGERODT (C.). Trois expér. de cours concernant la prép. des iodo-chlorures et des combin. iodylés et iodiniums, 4, 1131.
- WILLGERODT (C.) et HEUSNER (K.). Dérivés du chlorure de phényl-*p*-iodophényliodinium et de l'iodo-acétyltoluidine avec l'iode polyvalent, ainsi que sur la prép. des chloracylamines iodées, 4, 860.
- WILLGERODT (C.) et NAEGELI (W.). Sur les dér. de la *p*-iodacétanilide avec l'iode polyvalent et sur les combinaisons du phényl-*p*-aminophényliodinium, 4, 859.
- WILLGERODT (C.) et WIKANDER (E. H.). Sur les dér. du *m*-iodonitrobenzène, de la *m*-iodaniline et de la *m*-iodacétanilide avec l'iode polyvalent, 4, 858.
- WILLIAMS (K. T.). Composition chim. des légumes cuits, 4, 624.
- WILLIAMS (R. S.). Sur les all. de l'antimoine avec le manganèse, le chrome, le silicium et l'étain, du bismuth avec le chrome et le silicium et du manganèse avec l'étain et le plomb, 4, 765.
- WILLNER (K.). Voy. ARNOT (K.).
- WILLSTAETTER (R.). Sur la comp. de la chlorophylle, 4, 713. — Recherches sur la chlorophylle, 4, 1098. — Voy. BRUCE (J.).
- WILLSTAETTER (R.) et BENZ (M.). Contrib. à l'étude des azophénols, 4, 583.
- WILLSTAETTER (R.) et BRUCE (J.). Contrib. à l'ét. de la série du cyclo

- butane, 4, 803. — Réduction du triméthylène, 4, 933.
- WILLSTAETTER (R.) et HEUBNER (W.). Sur une nouv. base des solanées, 4, 1330.
- WILLSTAETTER (R.) et KAMETAKA (W.). Notice sur la cyclononanone, 4, 809.
- WILLSTAETTER (R.) et MIEG (W.). Recherches sur la chlorophylle, 4, 711.
- WILLSTAETTER (R.) et MOORE (C. W.). Sur le noir d'aniline, 4, 690.
- WILLSTAETTER (R.) et PARNAS (J.). Sur la naphthoquinone-2,6, 4, 594. — Sur les amphinapthoquinones, 4, 868.
- WILLSTAETTER (R.) et VERAGUTH (H.). Sur la transposition des phénylhydrazones de quinones en dérivés oxyazoïques, 4, 582. — Recherches dans la série du cyclo-octane, 4, 499.
- WILSMORE (N. T. M.). Cétène, 4, 984.
- WILSON (A.). Voy. CREE (R. H. Mc.).
- WILSON (J. H.). Voy. BAXTER (G. P.).
- WINDAUS (A.). Sur la cholestérine, 4, 1475. — Décomp. du glucose par le zincate d'ammoniaque en prés. d'acétaldéhyde, 4, 1641.
- WINDAUS (A.) et HAUTH (A.). Sur la phytostérine, 4, 1476. — Sur la stigmastérine, une nouv. phytostérine de la fève de Calabar, 4, 1477.
- WINDAUS (A.) et VOGT (W.). Synth. de l'imidazol-éthylamine, 4, 1434. — Note sur l'ac. α -chloro- β -imidazolylpropionique, 4, 1538.
- WINKLER (J.). Fabrication de l'ac borique, 4, 629.
- WINKLER (L. W.). Régularités dans l'absorption des gaz par les liquides, 4, 395.
- WINMILL (T. F.). Voy. HEWITT (J. T.).
- WINTER (F.). Voy. TRAUBE (W.).
- WINTERSTEIN (E.) et HIESTAND (O.). Contrib. à l'étude des phosphatides végétaux, 4, 1354.
- WINTGEN (M.). Sur la teneur en solanine des pommes de terre, 4, 1647.
- WINTGEN (M.) et KELLER (O.). Sur la composition des lécithines, 4, 1604.
- WINTHER (C.). Contrib. à la théorie de la polarisation rotatoire, 4, 415. — Etude sur la racémisation catalytique, 4, 1026. — Sur la théorie de la polarisation rotatoire, 4, 1299.
- WITHROW (J. R.). Voy. SMITH (G. M. P.).
- WITMER (L. F.). Déterm. électrolytique de l'étain par l'emploi d'une anode rotative, 4, 559.
- WINTON (A. L.) et BAILEY (E. M.). Format. de composés sulfurés volatils dans la viande; leur influence sur la recherche des sulfites ajoutés, 4, 735.
- WITT (R.). Voy. SKRAUP (Z.).
- WÖHLER (L.) et CONDERA (C.). Les différentes colorations de l'oxyde de fer, 4, 896.
- WÖHLER (L.), PLUDDERMANN (W.) et WÖHLER (P.). Nouv. méth. pour mesurer la tension de dissoc. des sulfates, 4, 1393.
- WÖHLER (P.). Voy. WÖHLER (L.).
- WÖFLI (V.). Voy. HOFMANN (K. A.).
- WOHL (A.). Sur les ac. oxyfumarique et oxymaléique, 4, 231.
- WOHL (A.) et CLAUSNER (P.). Mesures relatives aux ac. oxymaléique et oxyfumarique, 4, 234.
- WOHL (A.) et FREUND (W.). Sur l'anhydride et l'anile de l'acide oxymaléique, 4, 233.
- WOHL (A.) et LANGE (M.). Sur le phénylamino-acétal, 4, 912.
- WOHL (A.) et LIPS (C. H.). Contrib. à la conn. de l'ac. oxalacétique, 4, 232. — Sur les amides de l'ac. pyruvique, 4, 235.
- WOHL (A.) et (ROTH (H.). Sur l'alcool α -dichlorisopropylique et la prép. de l'ald. dichlorée, 4, 493.
- WOHL (A.) et SCHWEITZER (H.). Sur l'ald. aminolactique, 4, 433.
- WOHLGEMUTH (F. J.). Recherches sur les diastases, 4, 1449. — Sur une nouv. méth. de dos. du ferment diastasique, 4, 1455. — Voy. FULD (E.).
- WOLESENSKY (E.). Voy. LENNER (N.).
- WOLF (C. G. L.). Voy. HENRIOT (W. M.).
- Voy. OESTERBERG (E.).
- WOLFF (A.). Voy. WOLFFENSTEIN (R.).
- WOLFF (J.). Sur qq. sels minéraux qui peuvent jouer le rôle de peroxydases, 3, 527.
- WOLFF (M.). Voy. TSCHIRCH (A.).
- WOLFFENSTEIN (R.). Voy. KUMAGAI (T.).
- WOLFFENSTEIN (R.) et MAMLOCK (L.). Sur l'atropine, 4, 1248.
- WOLFFENSTEIN (R.) et PELTNER (E.). Sur le percarbonate de baryum (carbonate de bioxyde de baryum, 4, 1398. — Sur les percarbonates, 4, 1399.
- WOLFFENSTEIN (R.) et ROLLE (J.). Sur les tropéines halogénées, 4, 1251.
- WOLFFENSTEIN (R.) et WOLFF (A.). Sur des pseudomorphoses des persulfates organiques, 4, 1437.
- WOLLENWEBER (W.). Sur l'ac. flicitanique, 4, 1640.
- WOLOGDINE (S.). Voy. LE CHATELIER (H.).
- WOLTERECK. Sur la synth. de l'ammoniaque, 3, 521. — Sur la synth. de l'ammoniaque et de l'ac. cyanhydrique, 3, 1176.

- WOOD (J. T.). Les composés de gélatine et de tannin, **4**, 1569.
 WOODBRIDGE (R. G.). Voy. MOORE (F. J.).
 WOODMANN (A. G.) et TALBOT (H. P.). Le fluor dans les bières, **4**, 639.
 WOODS (S. H.). Voy. CURRY (B. E.).
 WOOLLEY (B. E.). Voy. HENSTOCK (H.).
 WOOTTON (H. A.). Voy. JONES (H. O.).
 WOOTTON (W. O.). Amides et imides aromatiques de l'ac. camphorique, **4**, 1007.
 — Voy. MORGAN (G. T.).
 WORALL et SOUTHCOMBE. Sur l'act. de la vapeur surchauffée sur les carbures d'hydrogène des huiles lubrifiantes, **4**, 1658.
 WREDE (F.). Voy. STOCK (A.).
 WREDE (H.). Méthyl-1-phényl-3-amino-4-pyrazolone-5 et amino-iso-antipyrine, **4**, 1089.
 WREN (H.). Voy. KENZIE (A. M.).
 WRIGHT (A. M.). Les extraits de viande de la nouvelle Zélande, **4**, 688.
 WULFING (F.). Voy. SCHROETER (G.).
 WYLER (M.). Voy. FRIEDL (A.).
 WYROUBOFF. Sur le bichromate de rubidium, **3**, 7.

Y

- YOUNG (S. W.) et BURKE (W. E.). Etudes sur les liquides surfondus, **4**, 289.
 YOUTZ (L. A.). Pureté et volatilité du sulfure d'antimoine précipité, **4**, 1532.

Z

- ZAHAN (T.). L'effet de la chaleur sur les iodures alcooliques, **4**, 980.
 ZAHN (K.). Voy. PAAL (C.).
 ZAK (E.). Sur l'action de la diastase protéolytique du bacille pyocyanique, **4**, 367.
 ZALOZIECKI et HAUSMANN (J.). Sur la composition chim. des pétroles de la Galicie, **4**, 61.
 ZALOZIECKI (R.) et KLARFELD (H.). Sur l'activité optique des pétroles, **4**, 299.
 ZANETTI (J. E.). Voy. TORREY (H. A.).
 ZECHENTMAYER (K.). Voy. MANCHOT (W.).
 ZEDNER (J.). Voy. RUFF (O.).

- ZÉLINSKY (N.). Sur la cyclononane et le cyclononane, **4**, 808. — Données nouvelles au sujet de la prép. de l'ac. adipique par oxyd. du cyclohexanol, **4**, 986. — Sur le propylheptaméthylène, **4**, 999. — Sur un glycol de composition $C^8H^{12}O^2$, **4**, 1515. — Sur l'éther ac. de l'ac. adipique, **4**, 1551. — Sur de nouveaux types de carbures pentaméthyléniques, **4**, 1559. — Sur la nature du carbure C^8H^{12} provenant du diméthyl-1,3-cyclohexanol-3, **4**, 1561. — Sur les ald. cycliques de la formule générale C^mH^{2m-4} . COH et leurs dér., **4**, 1564. — Ouverture du noyau triméthylénique par réduct. catalytique, **4**, 1625.
 ZÉLINSKY (N.) et ARZIBACHEFF (A.). Sur l'hexahydrophényl-glycocolle, **4**, 169.
 ZÉLINSKY (N.) et GOUTTA (J.). Nouv. synth. de l'ac. subérique au moyen des composés organiques du magnésium, **4**, 114. — Contrib. à la connaissance de l'hexahydro-benzaldéhyde, **4**, 169. — Sur l'ac. méthyl-1-cyclohexanecarbonique-1, **4**, 999. — Sur les méthyl-cyclohexènes isomères, **4**, 999. — Sur l'isomérisation du méthylénecyclohexane en méthyl-1-cyclohexène-1,2, **4**, 1560. — Sur l'isom. des carbures cycliques non saturés de formule générale C^mH^{2m-2} , **4**, 1560. — Phénomènes d'isomér. dans les carbures cycliques non saturés. Isomérisation dans la série du diméthyl-cyclohexène, **4**, 1561. — Contrib. à la question de la constit. du cyclobutène de R. Willstätter et J. Bruce, **4**, 1626.
 ZÉLINSKY (N.) et SCHLESINGER (N.). Sur l'ac. dioxy-1,4-hexahydrotréptalique, **4**, 170. — Sur l'ac. diamino-1,4-hexahydrotréptalique, **4**, 170, 1509, 1510. — Synth. d'un ac. pyrroline-carbonique, **4**, 182, 1233.
 ZÉLINSKY (N.) et SCHWEDOFF (D.). Sur l'éther hexahydrobenzoylacétique, **4**, 169.
 ZÉLINSKY (N.) et STADNIKOF (G.). Sur une nouv. méth. générale de synth. des α -amino-acides, **4**, 989. — Action de l'hydrazine et de l'ac. cyanhydrique sur les cétones, **4**, 1000.
 ZELLER (M.) et JODLBAUER (A.). La sensibilisation de la catalase, **4**, 1375.
 ZENGHELIS (C.). Sur la vaporisation des corps solides à la temp. ordinaire, **4**, 1293.
 ZEREWITINOFF (T.). Déterm. quantit. des groupements hydroxyles avec l'aide des combinaisons organomagnésiennes, **4**, 613.

- ZIEGLER. Voy. BECHHOLD.
- ZIMMERMANN (F.). Voy. BILTZ (W.).
— Voy. FRANZEN (H.).
- ZIMMERSCHIED (K. M.). Nouv. appareil pour polissage des métaux, **4**, 640.
- ZINCKE (T.). De l'action du brome et du chlore sur les phénols, produits de substitution, pseudobromures et pseudochlorures, **4**, 673.
- ZINCKE (T.) et BÆTTCHER (K.). Sur le pseudochlorure du tétrachloro-*p*-crésol, **4**, 675.
- ZINCKE (T.) et FISCHER (H.). Recherches sur les ac. oxytoluïques, **4**, 694.
- ZINCKE (T.) et GEIBEL (W.). Sur les dér. bromés du *p*-oxystilbène, **4**, 698.
- ZINCKE (T.) et GLAHN (W.). Essais de prép. de combinaisons sulfurées quinoïdiques, **4**, 1411.
- ZINCKE (T.) et HEDENSTROM (A.). De l'action du brome et du chlore sur les phénols; prod. de substitution, pseudobromures et pseudochlorures, **4**, 676.
- ZINCKE (T.) et HORST (C.). Sur l'o-pseudobromure et l'o-méthylènequinone de l'alcool *o*-oxy-isodurylique, **4**, 1656.
- ZINCKE (T.) et HUNKE (L.). De l'action des amines tertiaires sur le pseudobromure du tétrachloro-*p*-crésol, **4**, 674.
- ZINCKE (T.) et KLOSTERMANN (W.). Action de l'ac. azotique sur les phénols-*o*-alcoylés, **4**, 1136.
- ZINCKE (T.) et SCHREYER (F.). Sur le chlorure de phénylpyridinium et ses prod. de transformation, **4**, 1081.
- ZINEWSKI (N.). Voy. SOKOWNIN (N.).
- ZOERNIG (W.). Voy. KÆTZ (A.).
- ZOLLER (H.). Voy. BRAND (K.).
- ZOPF (W.). Contrib. à l'étude des lichens, **4**, 1097.
- ZOPPI (M.). Voy. CENTNERZWER (M.).
- ZOUBOF (N. V.). Remarques sur l'emploi de l'oxygène obtenu par électrolyse pour les combustions dans la bombe calorimétrique, **4**, 1591.
- ZSIGMONDY. Germes amicroscopiques d'or, **4**, 1031. — Précip. de sol. d'argent en voie de réduction par l'or colloïdal, **4**, 1031.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOMES III ET IV, QUATRIÈME SÉRIE, ANNÉE 1908, 3 ET 4)

A

- ABIÉTINE.** Form. à partir de la colophane américaine, **4**, 1015 (*Lévy*).
- ABIÉTIQUE (Ac.).** Act. de KOH, des réducteurs, de HBr, **4**, 1015 (*Lévy*). — Formule; oxydat., **4**, 1230 (*Vesterberg*).
- ABSORPTION.** Formule d'absorption, **4**, 881 (*Bain*).
- ACÉNAPHTÈNE.** Hydrogénat. catalyt., tétrahydure, **3**, 529 (*Godchot*). — (*Bromo*). Act. de Mg, **4**, 1017 (*Spencer, Stokes*).
- ACÉTAMIDE.** Form. dans l'act. de l'anh. acétique sur la phthalamide, **4**, 13 (*Braun, Tcherniac*). — Vitesse d'hydrol. par NaOH, **4**, 79 (*Crocker, Lowe*). — Conduct. électr. des sol. dans CH_3NH_2 , **4**, 646 (*Franklin, Gibbs*). — Hydrol. par HCl en prés. de div. chlorures métall., **4**, 176 (*Acree, Nordlinger*). — Prép., propr. et constit. de la platoacétamide (bleu de platine), **4**, 979, 980 (*Hofmann, Bugge*). — Form. par cond. de NH_3 avec le cétène, **4**, 984 (*Wilsmore*). — Emploi comme solvant des albumoses et peptones, **4**, 1280 (*Ostromisslensky*). — Infl. sur la solub. de N et H dans H_2O , **4**, 1301 (*Hufner*). — Infl. sur les propr. de la levûre, **4**, 1529 (*Pringsheim*). — Comb. avec MgBr^2 et MgI^2 , **4**, 1607, 1608 (*Menschutkin*).
- ACÉTAMIDOXIME.** Form. des dér. *n*-phénylé, *n*-phénylhydraziné, *n*-phénetidine, par act. des bases corresp. sur le chlorure acéthydroximique, **4**, 236. — Form. à part. de l'acétoxyamidoxime, **4**, 1053 (*Wieland*).
- ACÉTHYDROXAMIQUE (Ac.).** Prép. du chlorure à part. de l'acétaldoxime, act. de l'hydrazine, de l'aniline, de la phénylhydrazine, du salicylate de Na, **4**, 235, 236 (*Wieland*). — Act. de CO^2Na^2 sur le chlorure, form. de l'anh., **4**, 444 (*Wieland, Bauer*). — Form. à part. de l'acétoxyamidoxime. Form. du chlorure à part. de l'ac. éthylnitrosolique, **4**, 1053 (*Wieland*).
- ACÉTIQUE (Ac.).** Act. sur les comp. indoxyliques urinaires, **3**, 84 (*Nicolas*). — Acétate du lupéol, **3**, 222 (*v. Romburgh*). — Viscosité des mél. avec la pyridine, **3**, 243 (*Tsakalotos*). — Form. par oxydat. man. ganique de l'acétone, **3**, 250-255 (*Fournier*). — Applic. à la recherche des pentoses au moyen de la phloroglucine, **3**, 348 (*Seillière*). — Eth. de div. alcools tertiaires, **3**, 799 (*Henry*). — Transf. catalyt. de l'ac. et de l'éth. en acétone, **3**, 802, 824, 826 (*Senderens*). — Cond. de l'éth. avec l'éth. butyrique, **3**, 806. — Cond. de l'éth. avec l'éth. benzoïque, **3**, 949 (*Wahl*). — Cond. de l'éth. avec l'éth. cyclohexane-carbonique, **3**, 959, 961 (*Wahl, Meyer*). — Chaleur de neutralisat. par l'aniline et la *p*-toluidine en sol. benzénique, **3**, 1012-1015 (*Vignon, Evieux*). — Vit. d'hydrol. de l'amide par NaOH, **4**, 79 (*Crocker, Lowe*). — Solub. de HgCl^2 dans l'éth. éthyl. et dans le mél. de l'éth. éthyl. avec $\text{C}^2\text{H}^4, \text{CCl}^4$, **4**, 157 (*Dukelski*). — Cond. de l'éth. avec l'éth. cyclohexylcarbonique, **4**, 169 (*Zélinisk, Schwedoff*). — Prés. d'éth. dans l'essence d'américan penny royal, **4**, 175 (*Barrowcliff*). — Prés. dans l'eucalyptol brut, **4**, 177 (*Smith*). — Cond. de l'éth. éthyl. avec le pipéronal et Na, **4**, 179 (*Perkin, Robinson*). — Comb. de HgBr^2 et MgI^2 avec div. éth., **4**, 191 (*Menschutkin*). — Prop. du sel de Cl, comb. avec la pyridine, **4**, 203 (*Steinmetz*). — Comb. avec MgBr^2 , HgI^2 , CaCl^2 , **4**, 224, 225 (*Menschutkin*). — Prép. et propr. de la β -acéto- α -distéarine et de la β -acéto- α -dimyristino, **4**, 226 (*Grün*,

Schacht). — Prép. et propr. de l' α -acéto- α , β -distéarine, **4**, 227 (*Grün, Theimer*). — Comb. du sel mercurique avec HgCl_2 , **4**, 229 (*Donk*). — Acétate du myrténol, **4**, 269 (*Semmler, Bartelb.*). — Pt de f. des éth. méthyl., éthyl., propyl., **4**, 299 (*Guttman*). — Infl. sur le diabète phlorizique, **4**, 363 (*Baer, Blum*). — Solub. dans CO_2 liq., **4**, 308 (*Buchner*). — Coeff. de frottement interne, solub. de $(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{NI}$ et $(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{NBr}$ et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Solub. de HgCl_2 dans l'éth. éthyl., **4**, 430 (*Aten*). — Pt de f. des mél. avec l'eau, **4**, 467 (*Kreman*). — Poids moléc. dans l'éther, **4**, 563. — Cryoscopie dans CaCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$ et LiNO_3 , $3\text{H}_2\text{O}$, **4**, 563 (*Livingston, Morgan, Benson*). — Intensité de sapidité, **4**, 564 (*Becker, Herzog*). — Comb. avec la caséine, **4**, 608 (*Long*). — Conduct. électr. des sol. dans HCl et HBr , **4**, 647 (*Archibald*). — Form. par act. de la lumière sur la sol. aqueuse d'ac. l'évulique, **4**, 649 (*Ciamician, Silber*). — Sel de Ti hexavalent, **4**, 655 (*Faber*). — Cryoscopie et conduct. électr. des sol. de div. substances dans l'ac. acétique aqueux, **4**, 740 (*Parsons*). — Poids moléc. en sol. dans l'éth., dans CoCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$ et dans NO^+Li , 3HO^+ , **4**, 749, 750 (*Livingston, Morgan, Benson*). — Ebullioscopie dans COCl_2 et SO_2 , **4**, 751 (*Beckmann*). — Dessiccation des sels de Na et Pb dans le vide cathodique, **4**, 756 (*Kraft*). — Act. sur la tétrachloro-*o*-quinone, **4**, 787 (*Jackson, Mc Laurin*). — Transform. de l'éth. en éth. acétylacétique par $\text{C}^2\text{H}_5\text{ONa}$. — Mécanisme de l'act. de Na sur l'éth. benzylque. Act. de Na sur l'éth. éthyl. en l'absence d'alcool, **4**, 792, 793 (*Higley*). — Intensité de color. du sel de Cu en sol. aq., **4**, 834 (*Sidgwick, Tizard*). — C^2 d'éthérification. par CH_3OH , **4**, 853 (*Sudborough, Gittins*). — Acétate de cocosite, **4**, 904 (*Muller*). — Form. de l'éth. éthyl. par act. de l'éthylate d'Al sur l'ald. acétique, **4**, 983 (*Tichtchenko*). — Form. par act. de l'eau sur le cétène, **4**, 984 (*Wilsmore*). — Vit. de réact. sur div. anilines, **4**, 993 (*Menshutkin*). — Infl. sur la multirotation du nitrocamphre, **4**, 1006 (*Lowry, Magson*). — Prés. dans le morinda longiflora, **4**, 1009 (*Barrowcliff, Tutin*). — Prés. dans l'essence de muscade, **4**, 1097 (*Power, Salway*). — Sels de Cl, de bismuthyle, de zirconyle, **4**, 1115 (*Glass-*

mann). — Prés. dans le micromeria chamissonis, **4**, 1153 (*Power, Salway*). — Sels acéto-pentamine-cobaltiques, **4**, 1190 (*Werner*). — Conduct. des mél. de l'ac. avec ses sels de K, Na, Ba, **4**, 1291 (*Barmwater*). — Variat. de la densité de vapeur, **4**, 1294 (*Brill*). — Emploi comme solvant ébullioscopique, **4**, 1294, 1295 (*Beckmann*). — Act. de Cl, infl. de la lumière et de O, **4**, 1296 (*Luther, Goldberg*). — Constit. du vert de Schweinfurth, **4**, 1305 (*Werner*). — Acétates de Zr et de ZrO , **4**, 1400 (*Rosenheim, Hertzmann*). — Diméthoxyferri-acétate, **4**, 1402 (*Hofmann, Bugge*). — Comb. avec HBr , **4**, 1546 (*Tschitchibabin*). — (Amino-) (Ac.). Fluoraluminate, **3**, 188 (*Hugouneng, Morel*). — Act. de la tyrosinase, **3**, 340 (*Bertrand*). — Réduct. de l'éth. et de l'éth. *n*-diéthylé, **3**, 368 (*Gault*). — Nitrat. de l'anil.; dér. di-*n*-nitré, propr. — Dér. diacétylé de l'anil., **3**, 1047, 1048 (*Franchimont, Friedmann*). — Rendements dans l'hydrol. de la gélatine par HF et SO^+H , **3**, 1150 (*Hugouneng, Morel*). — Infl. sur la format. d'acétone dans l'organisme, **4**, 49 (*Borchardt, Lange*). — Act. des diastases du placenta, **4**, 50 (*Savarè*). — Form. par hydrol. de la désamido-glutine, **4**, 142 (*Skraup*). — Nitrat. de l'anil. — Prép., propr. et sel de K du dér. nitraminoacétylé, **4**, 235 (*Donk*). — Prép. et propr. de la diaminodiacétamide, **4**, 303 (*Bergell*). — Cond. avec la salicylazide, **4**, 315 (*Bondì*). — Transform. du dér. diazoacétylé en ac. triazolone-5-acétique-1, **4**, 331 (*Curtius, Thompson*). — Act. de O_2 , **4**, 332 (*Harries, Langheld*). — Teneur dans l'organisme de div. animaux, **4**, 351 (*Abderhalden, Gigon, Strauss*). — Form. par act. du bacillus mesentericus sur la gliadine, **4**, 353 (*Abderhalden, Emmerling*). — Form. par hydrol. de l'oxyhémoglobine, **4**, 353 (*Abderhalden, Baumann*). — Form. par hydrol. de la syntonine, **4**, 353 (*Abderhalden, Saraki*). — Infl. sur le diabète phlorizique, **4**, 363 (*Baer, Blum*). — Oxydat. par H_2O_2 , **4**, 372 (*Breinl, Baudisch*). — Form. par hydrol. de la kératine, de l'ichtylépidine, de la fibrine, **4**, 374, 375 (*Abderhalden, Voitinovitch*). — Prép. et propr. du dér. 1- α -bromopropionyle, **4**, 575 (*Fischer*). — Form. par hydrol. de l'avenine, **4**, 622 (*Abderhalden, Haemaelaenen*). — Electrol., **4**, 630 (*Kuhling*). — Cond. avec les

- chlorures de benzoyle *o*, *m* et *p*-iodés, 4, 788 (*Johnson, Meade*). — Cond. avec l'anh. méthyl-3-*o*-phthalique, 4, 865 (*Jurgens*). — Applic. du sel de Cu à la prép. de CuS colloïdal, 4, 885 (*Lottermoser*). — Cond. avec le chlorure α -bromoisovalérique, 4, 1051 (*Fischer, Schenkel*). — Cond. avec le chlorure phényl- α -bromopropionique, 4, 1061 (*Fischer, Blank*). — Cond. de l'éth. avec les éth. iminoacétique et iminobenzoïque, 4, 1239 (*Finger*). — C^{te} d'affinité des dér. méthylés, 4, 1287 (*Johnston*). — Infl. sur la solub. de N et H dans H²O, 4, 1301 (*Hufner*). — Prép. de l'imide; chloroplat., picrate, picronate, dér. benzoyle, carbéthoxylé, chloracétyle, 4, 1318 (*Bergell, Feigl*). — Form. par hydrolyse de la soie d'araignée, 4, 1335 (*Fischer*). — Infl. sur le déboul. diastatique de la glycyltyrosine, 4, 1338 (*Abderhalden, Gigon*). — Résorption dans le tube digestif, 4, 1341 (*Abderhalden, Prym, London*). — Teneur dans les œufs plus ou moins couvés, 4, 1343, 1344 (*Abderhalden, Kempe*). — Infl. sur le diabète phlorizique, 4, 1350 (*Glaessner, Pick*). — Form. par hydrolyse de l'hordeïne, 4, 1352 (*Kleinschmitt*). — Destinée du dér. *n*-méthylé dans l'org., 4, 1365 (*Friedmann*). — Fixat. de CO² en prés. de CaO, 4, 1386 (*Siegfried, Neumann*). — Prés. dans l'urine normale, 4, 1446, 1447 (*Embsen, Marx*). — Cond. avec CNH et l'ald. acétique, 4, 1611 (*Stadnikoff*).
- (Bromo-) (Ac.). Cond. de l'éth. avec CH³O, 3, 266 (*Blaise, Maire*). — Cond. de l'éth. avec l'éth. oxalique, 3, 610 (*Marquis*). — Cond. de l'éth. avec l'ac. cyclopentanone-carbonique-2, 4, 707 (*Kotz, Schuler*). — Act. de Mg sur l'éth. en prés. de div. ald., 4, 854 (*Tseltner, Réformatzky*). — Cond. de l'éth. avec la benzophénone et Zn, 4, 919 (*Rupe, Busolt*). — Form. du bromure par cond. du cétène avec Br, 4, 984 (*Wiltmore*). — Cond. de l'éth. avec la menthone et Zn, 4, 1079 (*Schellack*). — Sel de Gl, 4, 1115 (*Glassmann*). — Vit. d'act. sur NO²Ag et sur NaOH, 4, 1605 (*Euler*).
- (Bromo-) (Di-) (Ac.). Form. par oxydat. du dibromo-iodoéthylène, 4, 773 (*Lawrie*).
- (Chloro-) (Ac.). Cond. de l'éth. avec div. amines, 3, 367, 368-375 (*Gault*). — Comb. avec l'aniline en sol. benzénique, 3, 1029 (*Vignon, Evieux*). — Cond. avec div. mercaptans arom., 4, 17 (*Friedlaender, Chwala*). — Cond. de l'éth. avec CH³Mgl, 4, 100 (*Henry*). — Cond. de l'éth. avec l'iodure de lyle et Zn, 4, 103 (*Réformatzky*). — Act. de NH³O sur le nitrite, 4, 119 (*Steinkopf, Bohrmann*). — Transf. de l'éth. en éth. racétylacétique par l'amalgamé d'Al, 4, 234 (*Picha*). — Act. de l'éth. sur le produit de l'act. de CS² et N sur la phénylhydrazine, 4, 2 (*Andreasch*). — Act. de l'éth. sur l'x- et le β -naphthylidithiocarbamate d'Am, 4, 261 (*Wagner*). — Cond. du chlorure avec le malonate de Na, 4, 273 (*Benary*). — Cond. du nitrile avec l'acide; dichlorodiamide, propr., 4, 303 (*Bergell*). — Cond. du chlorure avec la méthyl-racétanilide et AlCl³, 4, 491 (*Richartz, Richartz*). — Act. sur les hydrazines primaires, 4, 581 (*Busch, Meussdoerffer*). — Cond. avec l'ac. thiosalicylique, 4, 823, 824 (*Friedlaender*). — Intensité de color. du sel de Cu en sol. aq., 4, 834 (*Agnew, Tizard*). — Act. du chlorure sur la phénylthiourée, 4, 90 (*Dixon, Taylor*). — Sel de Gl, 4, 1115 (*Glassmann*). — Form. de l'éth. à part. de l'éth. diazoacétique. Infl. de div. facteurs, 4, 1129 (*Bridg, Ripley*). — Act. de div. sulfures sur le sel de Na, 4, 120 (*Holmberg*). — Cond. de l'éth. avec la pyrrolidone sodée, 4, 1234 (*Tafel, Wassmuth*). — Cond. avec la nitraline. Chloracétyle-*m* et p-nitranilides, 4, 1279, 1280 (*Deutsch*). — Cond. avec le nitrile chloro-2-propionique, 4, 1318 (*Bergell, Feigl*). — Cond. du sel de Na avec l'éthylmercaptan sodé, 4, 1480 (*Ramberg*). — Cond. de l'éth. avec l'imide diphenylmaléique sodée, 4, 1502 (*Bartholdy*). — Vit. d'act. de l'ac. d. sel de Na et de l'éth., sur NO²Ac. et sur NaOH, 4, 1605 (*Euler*).
- (Chloro-) (Di-) (Ac.). Act. de Pb et CaO. Act. de NH³O sur le nitrite, 4, 119 (*Steinkopf, Bohrmann*). — Act. sur div. hydrazines primaires, 4, 581, 582 (*Busch, Meussdoerffer*). — Act. sur l'aniline, l'*o*-toluidine, la *p*-toluidine, 4, 993, 994 (*Ostrumslensky*).
- (Chloro-) (Tri-) (Ac.). Act. sur le comp. indoxyliques urinaires, 3, 84 (*Nicolas*). — Comb. avec l'aniline en sol. benzénique, 3, 1029 (*Vignon, Evieux*). — Sels ac. des *p*-nitrodiméthylaniline et d'*o*-tolylurée, 4, 81 (*Pickard, Kenyon*). — Applic. à la sép. de Cd et de Zn, 4, 138 (*Fox*). — Intensité de sapidité, 4, 568 (*Becker, Herzog*). — Infl. sur la

multirotation du nitrocamphre, **4**, 1006 (*Lowry, Magson*). — Sel de Gl, **4**, 1115 (*Glassmann*). — Cond. du chlorure ou de l'éth. avec div. amines aromatiques, **4**, 1612 (*Spiegel*).

— (*Chloro-difluoro*-) (Ac.). Prép. à part. de l'alc. éthyl. difluoré, chlorure, amide, polymère du chlorure, **3**, 1046 (*Swarts*).

— (*Chloro-oximino*-) (Ac.). Act. de CO^2Na^2 , **4**, 444 (*Wieland, Bauer*).

— (*Diazo*-) (Ac.). Act. de KOH sur l'amide, **4**, 331 (*Curtius, Thompson*). — Transf. en ac. bis-diazo-acétique, **4**, 604 (*Curtius, Darapsky, Muller*). — Cinétique de la décomp. de l'éth. par les ac. dilués; infl. de div. facteurs, **4**, 1129 (*Bredig, Ripley*). — Cond. avec le chloral, **4**, 1403 (*Schlottenbeck*).

— (*Diazo*-) (*Bis*-) (Ac.). Voy. TÉTRAZINE-DICARBONIQUE-3.6 (HYDRO-1.2-) (Di.).

— (*Diazo*-) (*Pseudo*-) (Ac.). Voy. TÉTRAZINE-DICARBONIQUE-3.6 (HYDRO-3.4-) (Di.).

— (*Ethoxy*-) (Ac.). Sel de Gl, **4**, 1115 (*Glassmann*).

— (*Ethylthio*-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 1480 (*Ramberg*).

— (*Imino-di*-) (Ac.). Form. à part. de la diglycinimide, dér. β -naphtalène-sulfonique, **4**, 1405 (*Bergell, Feigl*).

— (*Iodo*-) (Ac.). Cond. de l'éth. avec l'acétone, l'acétophénone, la *p*-tolyl-méthylcétone, etc., **4**, 250, 251 (*Schröter*).

— (*Nitro*-) (Ac.). Essais de synthèse du nitrile. Act. de PCl^3 et de P^2O^5 sur l'amide, **4**, 119 (*Steinkopf, Bohrmann*).

— (*Sulfo*-) (Ac.). Prép. à part. de l'ac. méthine-trithioacétique. Sel d'aniline, **4**, 1050 (*Holmberg*).

— (*Thio*-) (Ac.). Prép.; cond. avec div. diazoïques. Cond. avec l'o-nitro-chlorobenzène, **4**, 17 (*Friedländer, Chwala*). — Cond. du sel de K avec CS^2 ; dér. dithiocarbonyle, sels, éth. éthyl., amide, **4**, 576 (*Holmberg*). — Cond. avec l'ac. o-diazobenzoïque, **4**, 824 (*Friedländer*). — Cond. avec CH^3O , **4**, 1050 (*Holmberg*). — Cond. avec CH^3O , l'ald. benzoïque, **4**, 1050 (*Holmberg, Mattisson*). — Act. de SbCl^3 , SnCl^4 , **4**, 1207 (*Holmberg*).

— (*Triazo*-) (Ac.). Prép., propr., sel d'Ag, éth. éthyl., amide, **4**, 992 (*Forster, Fierz*).

ACÉTIQUE (Ald.). Form. à part. du lactate mercurique, **3**, 228, 428 (*Guerbet*). — Cond. avec le chloro-2-méthylcyclohexane, **3**, 568 (*Murat*). — Form. par catalyse de l'alc. par la braise, **3**, 938 (*Lemoine*). — Cond.

avec le bromure de pseudobutyle-Mg, **4**, 104 (*Henry*). — Cond. avec NH^3 , **4**, 183 (*Tchitchibabine*). — Comb. de l'acétal éthyl. avec MgI^2 , propr., **4**, 192 (*Menschutkin*). — Transf. de l'oxime en chlorure acéthydroxamique, **4**, 235 (*Wieland*). — Pt de f., **4**, 299 (*Guttmann*). — Stabilité et toxicité du comp. bisulfite, **4**, 300 (*Kerp*). — Act. de la lumière sur le mél. d'aniline et de paraldehyde, **4**, 303 (*Ciamician, Silber*). — Form. par oxydat. des cheveux, de l'alanine, de l'ac. aspartique par H^2O^2 , **4**, 372 (*Breinl, Baudisch*). — Coeff. de frottement interne; solub. de $(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{NI}$ et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Prép. et propr. de la semicarbazone, **4**, 483 (*Bailey, Knox*). — Rech. dans les spiritueux, **4**, 621 (*Westergaard*). — Form. par act. de la lumière sur la sol. aq. d'ac. lévulique, **4**, 649 (*Ciamician, Silber*). — Form. à part. de l'ac. chloromalique, **4**, 663 (*Lossen*). — Form. à part. de l'ac. bromofumérique, **4**, 664 (*Lossen, Mendthal*). — Act. des alcalis, **4**, 775, 776 (*McLeod*). — Réduct. catalyt. sous pression, **4**, 845. — Act. de la chal. en prés. de Al^2O^3 , **4**, 847. — Form. par déc. du glycol par la chal. en prés. de Al^2O^3 , **4**, 847 (*Ipatief*). — Cond. avec l'iodocyclohexane-Mg, **4**, 869 (*Hell, Schaal*). — Condensation, **4**, 902 (*Raper*). — Act. de l'éthylate d'Al, **4**, 983 (*Tichtchenko*). — Vit. de form. de l'oxime. Infl. des ac. et des alcalis, **4**, 990 (*Barrett, Lapworth*). — Act. du noir de Rh sur le mél. avec l'ac. formique, **4**, 1043 (*Schade*). — Form. de l'oxime à part. de l'acétoxyamidoxime, **4**, 1053 (*Wieland*). — Poids moléc. de la métaldéhyde, **4**, 1120 (*Hantzsch, Echslein*). — Act. de l'amalgame de Mg, **4**, 1124 (*Tichtchenko, Voronko*). — Oxydat., **4**, 1125 (*Denis*). — Form. à part. de l' α -bromopropionamide, **4**, 1127 (*Mossler*). — Form. à part. du glycol, **4**, 1202 (*Favorsky*). — Act. de CNK sur le mél. avec l'iminopropionitrile, **4**, 1209 (*Stadnikof*). — Cond. avec le fumarate d'éthyle et CNH, **4**, 1210 (*Stadnikof*). — Transf. en ac β -oxybutyrique dans l'org., **4**, 1365 (*Friedmann*). — Act. de CNH sur l'aldéhydate d'Am, **4**, 1403 (*Ciamician, Silber*). — Comb. de l'acétal avec MgI^2 et MgBr^2 , **4**, 1545 (*Menschutkin*). — Form. par oxydat. de l'éthylamine par PbO^2 , **4**, 1552 (*Charitchkoff*). — Act. de l'aldéhydate d'Am sur CNH à la lumière, **4**, 1610 (*Cia-*

- mician, Silber*). — Cond. avec le glycolcolle et CNH, avec l'ac. α -aminobutyrique et CNH, **4**, 1611 (*Stadnikof*). — Act. sur le glucose en prés. du zincate d'Am, **4**, 1611 (*Windaus*).
- (*Bromo*-) (*Ald.*). Infl. catalyt. de l'acétal sur la dissol. de Mg dans l'alcool, **4**, 1200 (*Salkind*).
- (*Bromo*-) (*Tri*-) (*Ald.*). Cond. avec l'uréthane, **4**, 911 (*Diels, Otto*). — Cond. avec BrMgC $\equiv$ CMgBr, **4**, 1203 (*Iotsitch*).
- (*Chloro*-) (*Di*-) (*Ald.*). Prép. à part. du dichloracétal, cond. avec Cl²MgBr, **4**, 433 (*Wohl, Roth*).
- (*Chloro*-) (*Tri*-) (*Ald.*). Cond. avec les dér. organo-Mg, **3**, 1049 (*Savariau*). — Comb. de l'hydrate avec Mg² et MgBr², propr., **4**, 192 (*Menschutkin*). — Cond. avec div. amines primaires arom., **4**, 1132 (*Wheeler*). — Cond. avec la tétraméthyl-*m*-phénylène-diamine, **4**, 1143 (*Sachs, Appenzeller*). — Cond. avec le dibromure de dipropargyle-Mg, **4**, 1205 (*Iotsitch*). — Cond. avec l'éth. diazoacétique, **4**, 1403 (*Schlöterbeck*). — Cond. avec le bromure d'isopropylacétyle-Mg, **4**, 1543 (*Kalinine*). — Cond. avec le bromoallylène-Mg, **4**, 1544 (*Koutchérol*). — Comb. de l'hydrate avec Mg² et MgBr², **4**, 1545 (*Menschutkin*). — Cond. avec le dér. Mg du *m*-xylène bromé-**4**, **4**, 1557 (*Fritzmann*). — Cond. avec l'éth. diméthyl. de la nitro-2-résorcine, **4**, 1618 (*Kauffmann, Franck*).
- (*Ethoxy*-) (*Ald.*). Prép. à part. de l'acétal. Transf. en aldol par CO²K², **4**, 224 (*Fried*).
- (*Iodo*-) (*Ald.*). Cond. de l'oxime avec le nitrite d'Ag, **4**, 1490 (*Meister*).
- (*Nitro*-) (*Ald.*). Form. de la phénylhydrazone et de la *p*-nitrophénylhydrazone à part. de l'ac. méthazonique, propr. Form. du chloro-anile par cond. de l'ac. méthazonique avec la *p*-chloraniline, propr., **4**, 1490 (*Meister*).
- ACÉTIQUE (Anh.). Act. sur la phthalamide, **4**, 13 (*Braun, Tcherniac*). — Coeff. de frottement interne, solub. de (C²H⁵)²Ni et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Act. de P²O⁵, **4**, 432 (*Diels, Meyerheim*). — Transf. en cétène, **4**, 984 (*Wilsmore*). — Act. de CaC², **4**, 1604 (*Hahn*). — Comb. avec MgBr², **4**, 1608 (*Menschutkin*).
- ACÉTIQUE (FORMYL-) (Eth.). Prép. et propr. du dér. éthoxylé, **4**, 817 (*Johnson, Mc Collum*). — Cond. avec l'éthylméthylpseudothiourée, **4**, 820 (*Johnson, Heyl*).
- ACÉTIQUE (IMINO-) (Eth.). Cond. avec l'aminoacétate d'éthyle, **4**, 1239. — Cond. avec l'ac. isatique, **4**, 1248 (*Finger*).
- ACÉTIQUE (MÉTHINE-TRITHIO-) (Ac.). Prép., propr., sels, éth. éthyl., oxydat., **4**, 1050 (*Holmberg*).
- ACÉTIQUE (MÉTHYLENE-BISTHIO-) (Ac.). Prép. par cond. de l'ac. thioacétique avec CH²O. Propr., sels de Na et Ca, éth. éthyl., **4**, 1050 (*Holmberg, Mattisson*).
- ACÉTIQUE (ORTHO-) (Eth.). Prép. et propr. de l'éth. éthyl., **4**, 1127 (*Reitter, Hess*).
- ACÉTIQUE (THIOL-) (Ac.). Cond. avec les chlorures de diazobenzène et de *p*-nitrodiazobenzène, **4**, 16, 17 (*Friedlander, Chwala*). — Coeff. de frottement interne, solub. de (C²H⁵)²Ni et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*).
- ACÉTIQUE (THIOL-THIONE-) (Ac.). Prép. par cond. de CS² avec CH²Mgl. Propr., sels, disulfure de thioacétyle, **4**, 1403, 1404 (*Houben, Pohl*).
- ACÉTIQUE (THIONE-) (Ac.). Cond. des thioacétylaniline, *p*-toluidine, *m*-xylidine et β -naphtylamine avec l'oxalate d'éthyle et C²H⁵ONa, **4**, 137 (*Ruhemann*).
- ACÉTONE. Form. par hydrogénat. catal. de la benzoylacétone, **3**, 83. — Form. par hydrogénat. catal. de l'éth. acétylacétique, **3**, 232 (*Sabatier, Mailhe*). — Viscosité des mél. avec CHCl³, **3**, 239 (*Tsakalotos*). — Oxydat. manganique. Form. d'ac. pyruvique, oxalique, acétique, **3**, 259-265 (*Fournier*). — Solub. de div. copals, **3**, 459 (*Coffignier*). — Form. par catalyse de l'ac. acétique, de l'acétate d'éthyle. Déc. catalyt., **3**, 802, 824, 825, 826 (*Senderens*). — Act. de CaC², **3**, 804, 829 (*Bodoux, Taboury*). — Dos. en prés. de pinacoline, **3**, 913, 914 (*Delange*). — Cond. avec l'iodothiophène-Mg, **3**, 1053 (*Thomas*). — Infl. de div. ac. aminés sur la form. d'acétone dans l'organisme, **4**, 49 (*Borchardt, Lange*). — Cond. avec le chlorure de pseudobutyle-Mg, **4**, 100 (*Henry*). — Cond. avec l'ald. isovalérique, **4**, 106 (*Kohn, Gianini*). — Cond. avec l'aniline et CNH, **4**, 132 (*Mulder*). — Comb. avec Mg² et MgBr², **4**, 192 (*Menschutkin*). — Hydrogénat. catalyt. en prés. de Fe, **4**, 223 (*Ipatief*). — Pt de f., **4**, 299 (*Guttmann*). — Stabilité et toxicité du comp. bisulfurique, **4**, 300 (*Kerp*). — Dos. de l'éth. acétylacétique en prés. d'acétone, **4**, 301 (*Pollak*). — Act. des vapeurs sur la levure pressée, **4**, 376 (*Herzog*). — Coeff. de

frottement interne, solub. de $(C^2H^5)^4NI$ et cond. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — C^6 de dissoc. de l'oxime, **4**, 407 (*Lunden*). — Etude du transport des ions dans les sol. bromhydriques, **4**, 420 (*Steele*). — Solub. de $HgCl^2$, **4**, 430 (*Aten*). — Cond. avec les ald. salicyliques nitrée-3, nitrée-5 et bromée-5, **4**, 495 (*Fabinyi, Széki*). — Cond. avec l'oxime de l'hydroxylamino-5-diméthyl-2.4-cyclohexène-2-ol-4-ono-1, **4**, 588 (*Bamberger, Rudolf*). — Effet sur les nombres de transport de KCl et $NaCl$ en sol. aq., **4**, 647 (*Lewis*). — Cond. avec l'éth. diméthyl. de l'ac. salicylique, **4**, 685 (*Sachs, Herold*). — Viscosité. Viscosité des mél. avec l'eau, les alc. méthyl. et éthyl. — Viscos. et conduct. électr. des sol. de NO^3Ag dans ces mél., **4**, 741 (*Jones, Master*). — Conduct. des sol. de NO^3Ag dans les mél. avec l'eau, les alc. méthyl. et éthyl. Vitesse des ions de NO^3Ag , **4**, 745, 746 (*Jones, Rouiller*). — Spectre d'absorpt. des sol. de $CuCl^2$, $CuBr^2$, $CoCl^2$, **4**, 752 (*Jones, Muller*). — Prép. du dér. sodé, **4**, 776 (*Bacon, Freer*). — Cond. avec la tétrachloro-*o*-quinone, **4**, 784 (*Jackson, Mc Laurin*). — Form. à part. de la colombine, **4**, 814 (*Frey*). — Réduct. catalyt. sous pression, **4**, 845, 846 (*Ipatief*). — Vit. de transf. en oxime, infl. des ac. et des alcalis, **4**, 990 (*Barrett, Lapworth*). — Form. par cond. du chlorure d'acétyle avec $ZnCH^3$, **4**, 1018 (*Jotsitch*). — Cond. de l'oxime avec le *p*-diazotoluène, **4**, 1054 (*Bresler, Friedmann, Mai*). — Prod. de cond. avec l'alc. bromo-6-*o*-oxyisodurylique, **4**, 1058 (*Zincke, Horst*). — Cond. avec la *m*-ditolylhydrazine-4.4', **4**, 1064 (*Schultz, Rohde, Vicari*). — Dosage, **4**, 1102 (*Heikel*). — Chal. de form. de C^2H^5O-HBr , **4**, 1109 (*Mc Intosh*). — Electrol. de $LiCl$ en sol. acétonique, **4**, 1111 (*Patten, Mott*). — Cond. avec l'oxalate d'éthyle, **4**, 1120 (*Clark*). — Oxydat., **4**, 1125 (*Denis*). — Form. à part. de l' α -bromisobutyramide, **4**, 1127 (*Moss-Iori*). — Prép. et propr. du diacétal, **4**, 1127 (*Reitter, Hess*). — Hydrazone de la naphtylène-dihydrazine-2.3, **4**, 1224 (*Franzen*). — Viscosité des mél. avec H^2O , les alc. méthyl. et éthyl., conduct. de div. sels dans ces mél., **4**, 1289, 1290 (*Jones*). — Réact. avec I et l'albumine, **4**, 1332 (*Bardach*). — Form. dans le foie à part. de div. composés, **4**, 1417 (*Embden, Marx*). — Form. dans le foie à part. des leucines stéréo-iso-

mères, **4**, 1449 (*Embden*). — Comb. avec $MgBr^2$ et MgI^2 , **4**, 1545 (*Menschutkin*). — Form. à part. du tétraméthyl-2.3.3.4-amyglycol-2-4, **4**, 1602 (*Slavianof*). — Form. à part. de l'anhyd. acétique par act. de $CaCl^2$, **4**, 1604 (*Hahn*). — Etude des prod. de cond., **4**, 1629 (*Knævenagel, Schwartz*). — Prod. de la cond. acide, **4**, 1632 (*Knævenagel, Bar*). — Electrol. avec cathode de Hg , **4**, 1651 (*Tafel*). — Transf. en $CHCl^3$; propr. du mél. avec $CHCl^3$, **4**, 1658 (*Dott*). — (*Amino-1.3*). (*Di*). Chlorhydr.; dér. diacétylé, dér. di-*n*-carboxyméthylé, dér. di-*n*-carboxyméthylé, propr., **4**, 238 (*Franchimont, Friedmann*). — (*Bromo-chloro*). (*Penta*). Form. à part. du chlorotricétocyclopentane, **4**, 690 (*Hentel*). — (*Chloro*). Cond. avec CH^3MgI , **4**, 100 (*Henry*). — (*Isonitroso*). Act. du diazobenzène, du *p*-diazotoluène, des *o*- et *p*-méthoxy-diazobenzène, **4**, 243 (*Borsche*). — Cond. avec la synoxime benzoïque, **4**, 1649, 1650 (*Diels, Sasse*). — (*Triazo*). Prép., propr., semicarb., **4**, 992 (*Forster, Fierz*). ACÉTONE (ÉTHYLIDÈNE). Cond. avec div. dér. organo-Mg, **3**, 378 (*Gry*). — Act. de la semicarbazide, semicarbazino-semicarbazone, propr., **4**, 1129 (*Rupe, Hinterlach*). — Cond. avec div. organo-Mg, **4**, 1144 (*Kohler*). ACÉTONE-DICARBONIQUE (Ac.). Transf. de l'éth. en dér. diméthylé-2.4 par Na et CH^3I , **4**, 168 (*Schröter, Stassen*). — Cond. de l'éth. avec l'ald. cinnamique, avec l'ald. benzoïque et NH^3 , **4**, 185, 186, 1154. — Cond. de l'éth. avec div. ald. en prés. de NH^3CH^3 , **4**, 1433 (*Petrenko-Kritschenko, Lewin*). ACÉTONE-DICARBONIQUE (MÉTHYL-2.4-) (*Di*). (Éth.). Prép., transf. en éth. diméthyleclobuténolone-carbonique par SO^4H^2 , **4**, 168 (*Schröter, Stassen*). ACÉTONE-DICARBONIQUE (MÉTHYL-) (*Tri*). (Éth.). Form. à part. de l'éth. diméthyleclobuténolone-carbonique. Propr., **4**, 168 (*Schröter, Stassen*). ACÉTONITRILE. Prép., **3**, 524 (*Auger*); **4**, 301 (*Walden*). — Coeff. de frottement interne, solub. de $(C^2H^5)^4NI$ et conduct. électr. des sol. — C^6 ébullioscopique, applic. à l'ébullioscop. de $(C^2H^5)^4NI$, **4**, 403, 405 (*Walden*). — Comb. avec $PtCl^2$, **4**, 445 (*Hoffmann, Bugge*). — Form. par hydrol. de la benzoylmonoxime du

- diacétyle, **4**, 585 (*Diels, Stern*). — Act. de PbCl_2K^+ , **4**, 979, 980 (*Hoffmann, Bugge*). — Cond. avec MgBr^+ et MgI^+ , **4**, 1608 (*Menschutkin*).
- ACÉTONYLACÉTONE. Cond. avec CNK et NH_4Cl , **4**, 182, 1233 (*Zélinisky, Schlesinger*). — Cond. avec l'aminotriazol-1.3.4, **4**, 331 (*Bulow*). — Transf. en ac. diméthylidioxydipique, **4**, 1045, 1047 (*Fittig, Lentz*). — Cond. avec le bromallylène-Mg, **4**, 1544 (*Kontchéroff*).
- ACÉTOPHÉNONE. Act. de CaC_2 , **3**, 833 (*Bodroux, Taboury*). — Réact. avec l'huile de sésame et HCl , **3**, 987 (*Fleig*). — Form. par cond. du diphenylméthane avec $\text{C}^6\text{H}_5\text{COCl}$ et AlCl_3 , **3**, 1008 (*Dural*). — Cond. avec l'iodothiophène-Mg, **3**, 1053 (*Thomas*). — Fixat. sur l'ac. benzoylacrylique, **3**, 1155 (*Bougault*). — Act. de NH_4Na , méthylat., **3**, 1156 (*Haller*). — Cond. avec l'éth. iodacétique et Mg, **4**, 250 (*Schröter, Wulfig*). — Cond. avec la phénylazimide, **4**, 329 (*Diuroth, Frisoni, Marshall*). — Form. de l'oxime par act. de CH_3MgI sur l'oxyde du benzonitrile, **4**, 443 (*Wieland*). — Cond. avec la phényl-1-méthyl-5-amino-4-pyrazolone-3, la *p*-tolyl-1-méthyl-5-amino-4-pyrazolone-3, **4**, 718, 719 (*Michaëls, Kotelmann*). — Constit. du prod. de cond. avec la diurée, **4**, 949 (*Stollé*). — Form. par cond. du chlorure de benzyle avec ZnICH_3 , **4**, 1018 (*Iotsitch*). — Cond. avec l'amino-isoantipyrine, **4**, 1090 (*Wredo*). — Cond. avec $\text{IMgC}\equiv\text{CMgI}$, **4**, 1204 (*Iotsitch*). — Hydrazone de la naphtylène-dihydrazine-2.3, **4**, 1224 (*Frauen*). — Form. à part. de l' α -éthylène- β -chlorhydrine du phénylglycol, **4**, 1322 (*Houben, Fuhrer*). — Act. de Am^2S , **4**, 1432 (*Fromm, Höeller*). — Act. de l'ac. picrique sur la comb. ammoniacale. — Act. de NH_3 ; propr. de la comb. ammoniacale, **4**, 1619, 1620 (*Thomae*).
- (*Amino-4-dichloro- ω .2*). Prép. du dér. acétylé par cond. du chlorure de chloracétyle avec la *m*-chloracétanilide et AlCl_3 . Propr. de la base, chlorh., **4**, 491, 492 (*Kunckell, Richartz*).
- (*ω -Bromo*). Cond. avec div. diarylthiourées, **4**, 606 (*v. Walther*). — Cond. avec div. isosulfocyanates en prés. d'alcool, **4**, 607 (*v. Walther, Greifenhagen*).
- (*Isonitroso*). Cond. avec le diazobenzène, **4**, 243 (*Borsche*). — Transf. en phényl-4-benzoyl-6-oxo-4-oxiazine-1.2.5, **4**, 1649, 1650 (*Diels, Sasse*).
- (*Méthoxy-3*). Form. à part : pseudoallyl-3-anisol, propr., **3**, 11 (*Béhal, Tiffeneau*).
- (*Méthoxy-4*). Form. à part : pseudoallyl-4-anisol, **3**, 318 (*Béhal, Tiffeneau*). — Cond. du dér. benzodénique avec $\text{C}^6\text{H}_5\text{MgBr}$ et $\text{C}^6\text{H}_5\text{MgI}$, **4**, 1146 (*Köhler*).
- (*Méthoxy-2.4*) (*Di*). Prép., prop. oxime. Cond. avec l'éth. acétique, **4**, 686 (*Sachs, Herold*).
- ACÉTOPHÉNONE (BENZYLIDÈNE). Act. de SnCl_2 , **4**, 447 (*Apitzsch*). — Reduct. de l'oxime anti. Prép., propr. et dér. de l'oxime syn., **4**, 692 (*Henrich*). — Cond. avec l'éth. acétylacétique, **4**, 799 (*Köhler, Dover*). — Cond. avec $\text{C}^6\text{H}_5\text{MgBr}$, $\text{C}^6\text{H}_5\text{MgBr}$, **4**, 1146 (*Köhler*). — Prép. et propr. du dér. *p*-diméthylaminé, **4**, 1418 (*Fecht*).
- ACÉTOPHÉNONE (ETHYLIDÈNE). Cond. du dér. β -trichloré avec $\text{C}^6\text{H}_5\text{MgBr}$, **4**, 1146 (*Köhler*).
- ACÉTOPHÉNONE (PHÉNYLBENZYLIDÈNE). Cond. avec $\text{C}^6\text{H}_5\text{MgBr}$, **4**, 1146 (*Köhler*).
- (*Di*). Act. de $\text{C}^6\text{H}_5\text{MgBr}$, **4**, 1147 (*Köhler*).
- ACÉTOPHÉNONE-AMMONIAQUE. Prép. propr., picrate, transf. en triphénylpyridine, **4**, 1506 (*Thomae*).
- ACÉTOPHÉNONE-CARBONIQUE-2 (*ω -Amino*) (Ac.). Prép. de l'amide, propr. bromhydrate, **4**, 1056 (*Gabriel*).
- (*ω -Bromo*) (Ac.). Prép., propr. éth. méthyl., transf. en bromonaphthylène-phthalide, **4**, 1141. — Prép. propr., act. de NH_3 sur l'ac. et sur l'éth., act. de CNK, **4**, 1506 (*Gabriel*).
- (*ω . ω -Bromo*) (*Di*) (Ac.). Prép. propr., éth. méthyl., act. de NOH . de H_2O , de SO_4H^+ conc., **4**, 1142 (*Gabriel*).
- ACÉTOPROPIONITRILE. Act. du nitru d'amyle, **4**, 247 (*Lublin*).
- ACÉTOXYAMIDOXIME. Act. des alkyls. Cond. avec l'ac. éthylnitrosolique. Dér. nitrosé et sel de Na. Prép. et propr. du chlorh., **4**, 1933, 1934 (*Wieland*).
- ACÉTYLACÉTIQUE (Eth.). Hydrogénat. catalyt., **3**, 232 (*Sabatier, Mailhe*). — Cond. du dér. sodé avec la *y*-chlorodithylcétone, **3**, 415 (*Blais, Mairel*). — Cond. avec la méthylchloropropylcétone et NH_3 , **3**, 384 (*Korschun*). — Cond. avec le diphenylcarbinol, **3**, 1076. — Cond. avec le xanthidrol, le dinaphtopyranol, **3**, 1077 (*Fosse*). — Prép. et propr. de l'amide, méthylation, éthylation, **4**, 4 (*Meyer*). — Act. du dér. sodé sur le tribromopropane-1.2.3, **4**, 118 (*Gardner, Perkin*). — Comb. avec

- Mgl¹, 4, 192 (*Menschutkin*). — Cond. du dér. sodé avec l'iodo-2-pentane, 4, 221 (*Clarke*). — Dos. en prés. d'acétone. Décomp. par les extraits d'organes, les mat. album. et div. subst. azotées, 4, 301 (*Pol-lak*). — Prod. de cond. avec la phénylurée, propr., réact. div. — Prod. de cond. avec la méthylurée, la diphenylurée, 4, 669, 670 (*Kiess-ling*). — Mécanisme de la synthèse. Act. du benzylate de Na sur l'éth. benzylique sodé, 4, 792, 793 (*Higley*). — Cond. avec la benzylidène-acéto-phénone, 4, 799 (*Kohler, Dover*). — Cond. avec la pseudothio-éthylme-thylurée, 4, 821 (*Johnson, Heyl*). — Cond. avec l'ac. maléique, 4, 873 (*Trephillief*). — Applic. du sel de Cu à la prép. de CuS colloïdal, 4, 885 (*Lottermoser*). — Transf. du dér. sodé en dér. de l'orcine, 4, 918 (*Collie, Chrystall*). — Act. du dér. sodé sur l'éth. γ -bromé, 4, 997 (*Trephillief*). — Equil. entre les formes énol. et cétonique en sol. dans div. alcools, 4, 1043 (*Stobbe*). — Cryoscopie dans le chloroforme, 4, 1044 (*Stobbe, Muller*). — Comb. avec l'amino-iso-antipyrine, 4, 1089 (*Wrede*). — Mécanisme de la syn-thèse, 4, 1120 (*Clark*). — Cond. avec l'ald. formique, 4, 1150 (*Orlof*). — Prép. et propr. du prod. de cond. avec la dihydrazide oxalique, 4, 1408 (*Bülow, Lobeck*). — Form. dans le foie, 4, 1447, 1448 (*Emden, Engel*). — Form. dans le foie du chien diabétique, 4, 1448 (*Emden, Lattes*). — Dégradat. dans l'orga-nisme, 4, 1448 (*Emden, Michaud*). — Cond. avec l'hydroquinone, 4, 1511 (*Borsche*). — Prod. de cond. de l'oxalodihydrazone avec le diazoben-zène, 4, 1517 (*Bülow*). — Cond. avec la phorone, 4, 1630 (*Knœve-nagel, Schwartz*). — (Bromo-4-) (Eth.). Act. sur l'éth. acétylacétique sodé, 4, 997 (*Tre-phillief*). — (Chloro-4-) (Eth.). Pt de f. du sel de Cu (rectif. à un mém. de Picha), 3, 404 (*Lespieau*). — Prép. par act. de l'amalgame d'Al sur l'éth. chlo-racétique, propr., sel de Cu, 4, 234 (*Picha*). — (Chloro-4,4,4-) (Tri-) (Eth.). Prép. par cond. du chloral avec l'éth. dia-zoacétique, 4, 1043 (*Schlatterbeck*). ACÉTYLACÉTIQUE (ALLYL-) (Eth.). Form. du dér. γ -bromé par cond. du tribromopropane-1.2.3 avec l'éth. acétylacétique sodé; propr., act. de KOH alcool., 4, 118 (*Gardner, Perkin*). — — (Di-) (Eth.). Prép. du dér. γ - γ' -dibromé par cond. de l'éth. acétyla-cétique sodé avec le tribromopro-pane-1.2.3; propr., hydrolyse, 4, 118 (*Gardner, Perkin*). ACÉTYLACÉTIQUE (ALLYLMÉTHYL-) (Eth.). Prép. du dér. γ -bromé, hy-drol., 4, 118 (*Gardner, Perkin*). ACÉTYLACÉTIQUE (ÉTHYL-) (Di-) (Ac.). Prép. et propr. de l'amide, 4, 4 (*Meyer*). — Form. par oxydat. de l'oxyde du triéthyl-1.1.2-méthyl-3-propylglycol-1.3, 4, 112 (*Samec*). ACÉTYLACÉTIQUE (ÉTHYLIDÈNE-) (Eth.). Act. de la semicarbazide, semicar-bazino-semicarbazone, 4, 1130 (*Rupe, Hinterlach*). ACÉTYLACÉTIQUE (ISOAMYL-) (Eth.). Prép., propr., 4, 221 (*Clarke*). ACÉTYLACÉTIQUE (MÉTHYL-) (Ac.). Prép. de l'amide, 4, 4 (*Meyer*). — Cond. de l'éth. sodé avec le tribro-mo-propane-1.2.3, 4, 118 (*Gardner, Perkin*). ACÉTYLACÉTIQUE (MÉTHYL-) (Di-) (Ac.). Prép. de l'amide, 4, 4 (*Meyer*). — Cond. de l'éth. avec CH³Mgl, 4, 1063 (*Slavianoff*). ACÉTYLACÉTIQUE (PROPYLMÉTHYL-) (Ac.). Propr. de l'amide, 4, 4 (*Meyer*). ACÉTYLACÉTONE. Cond. du dér. sodé avec la β -chlorodiéthylcétone, 3, 421 (*Blaise, Maire*). — Cond. avec l'urée, 3, 1053 (*de Haan*). — Cond. avec le xanthidrol, 3, 1077 (*Fosse*). — Act. de CHCl³ et C¹¹H⁵ONa, 4, 264 (*Koetz, Zernig*). — Coeff. de frottement interne, solub. de (C¹¹H⁵)₄NI et conduct. électr. des sol., 4, 403, 405 (*Walden*). — Cond. avec l'a-minobenzaldéhyde, 4, 518 (*Stark*). — Cond. avec la naphylène-dihy-drazine-2.3, 4, 1224 (*Franzen*). — Cond. avec l'o-phénylène-diamine, 4, 1238, 1239 (*Thiele, Steimmig*). — (Isonitroso-). Cond. avec la p-bro-mophénylhydrazine, la semicarba-zide; monosemicarbazone, 4, 600 (*Sachs, Asleben*). ACÉTYLACÉTONE (ÉTHYL-) (Eth.). Transf. en dinitriles isom. de l'ac. dioxy-2.4-éthyl-3-diméthyl-2.4-glutarique, 4, 1014, 1046 (*Fittig, Peters*). ACÉTYLACÉTONE (MÉTHYL-) (Eth.). Cond. avec l'urée, 3, 1054 (*de Haan*). ACÉTYLACÉTONE (MÉTHYL-) (Di-) (Eth.). Cond. avec l'urée, 3, 1054 (*de Haan*). ACÉTYLCARBINOL [Syn. ACÉTOL]. Oxy-dat., 4, 1125 (*Denis*). ACÉTYLCARBINOL (MÉTHYL-) (Eth.). Cond. avec l'éth. oxalique, 4, 577 (*Diels, Stern*). — Form. par act. de Na sur l'éth. acétylacétique; semicarb. de l'acétate, osazone, 4, 798, (*Higley*). — Prép., propr., dér. benzoylé, 4,

- 852 (*Diels, Stephan*). — Cond. avec l'urée, **4**, 1519 (*Biltz*).
- ACÉTYLE (Chlorure). Cond. avec l'or et le *m*-dichlorobenzène et AlCl_3 , **3**, 607 (*Baercken*). — Emploi comme réactif des alcools, **4**, 139 (*Henry*). — Coeff. de frottement interne, solub. de $(\text{C}^2\text{H}^3)^4\text{NI}$ et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Comb. avec div. thiourées, **4**, 935, 936 (*Dixon, Taylor*). — Infl. sur la multirotation du nitrocamphre, **4**, 1007 (*Lowry, Magson*). — Cond. avec ZnICH^2 et ZnIC^2H^2 , **4**, 1018 (*Iotsitch*). — Comb. avec MgI^2 , **4**, 1068 (*Menschutkin*). — Cond. avec le toluène et AlCl_3 , **4**, 1619 (*Thomae, Lehr*).
- ACÉTYLÈNE. Act. de S, **3**, 151 (*Capelle*). — Relat. entre le coeff. de solub. et le frottement interne du solvant, **4**, 325 (*Winkler*). — Solub. dans CO^2 liq., **4**, 398 (*Buchner*). — Limites d'explosion dans l'air, **4**, 562 (*Teclu*). — Déc. par Al, **4**, 901 (*Kusnetzow*). — Cond. du dér. dibromo-Mg avec le trioxyméthylène, **4**, 981. — Prép. des comp. mono-Mg, cond. avec la β -méthylcyclohexanone, la menthone, **4**, 982 (*Iotsitch*). — Act. de l'effluve, **4**, 118 (*Iovitschitch*). — Act. sur le peroxyde d'Os, **4**, 1401 (*Makowka*). — Transf. en naphte par hydrogènat., **4**, 1541 (*Charitchkoff*).
- (*Bromo*-) (*Di*-). Ident. du produit de Lemoult avec le dibromacétylidène, **4**, 773 (*Lawrie*).
- (*Iodo*-). Act. du dér. Mg sur l'ananthol, **4**, 1203 (*Iotsitch*).
- (*Iodo*-) (*Di*-). Cond. du dér. di-Mg avec div. ald. et cétones, **4**, 1203, 1204 (*Iotsitch*).
- ACÉTYLÈNE-DICARBONIQUE (Ac.). Act. de I en sol. aq., **4**, 115 (*James, Sudborough*). — Act. de Cl. Act. de Cl et Br sur le sel de Na, **4**, 661 (*Bergau*). — Form. à part. de l'ac. bromofumérique, **4**, 664 (*Lossen, Mendthal*). — Prép., act. de Br oxydat., **4**, 664 (*Lossen, Treibich*).
- ACÉTYLÈNE-DIMÉTHYLIQUE (Ale.). Prép. par cond. de l'acétylène-dibromo-Mg avec ClI^2O , propr., **4**, 981 (*Iotsitch*).
- ACÉTYLÈNE-DIURÉINE. Dér. tétracétyl-, **4**, 1523 (*Biltz*).
- ACÉTYLÈNE-DIURÉINE (Méthyl-) (*Di*-). Prép. et propr. des dér. *n-n'*-diméthylé et tétraméthylé, **4**, 1523, 1524 (*Biltz*).
- ACÉTYLIDÈNE (*Bromo*-). Form. à part. du dibromocétylidène, add. de I^2 , **4**, 773 (*Lawrie*).
- (*Bromo*-) (*Di*-). Prép., propr., act. de HI, de KOH, **4**, 773 (*Lawrie*).
- ACIDES ORGANIQUES. Prép. et propr. des acides cétoniques **2** et **3**, 475 (*Blaise*). — Cyclisation des ac. α -cétoniques, **3**, 803 (*Blaise, Kähler*). — Conduct. électr. des sol. dans HCl et HBr, **4**, 646 (*Archibald*). — Synth. d'ac. aminés à part. des imines cycliques, **4**, 660 (*v. Braun*). — Caractérisat. des acides α -hydroxylés et α -aminés, **4**, 878 (*Herzog*). — Méthode de synth. des ac. α -aminés, **4**, 989 (*Zélinisky, Stadnikof*). — Cond. des anh. avec le zinc-allyle, **4**, 1201 (*Saytzeff*). — Fixat. de CO^2 par les ac. aminés amphotères, **4**, 1386 (*Siegfried, Neumann, Liebermann*).
- ACIDIMÉTRIE. Emploi de l'ac. succinique comme étalon, **4**, 283 (*Phelps, Hubbard*). — Prép. des sol. titrés, **4**, 829 (*Acree, Brunel*). — Prép. des sol. titrés de HCl, **4**, 1101 (*Robenstorff*). — React. entre les ac. et le méthylorange, **4**, 1295 (*Veley*). — Acidimétrie des ac. aminés avec le concours de l'ald. formique, **4**, 1368 (*Sørensen*). — Titrage à l'ald. formique des ac. aminés dans les liq. très colorés, **4**, 1391 (*Sørensen, Jessen-Hansen*).
- ACIERS. Prép. de l'austénite pure, **3**, 1102 (*Maurer*). — Dos. de P, **3**, 1104 (*Chesneau*). — Gaz occlus, **3**, 521 (*Belloc*). — Dos. de Tu, **4**, 556 (*Lind, Trueblood*). — Dos. de C, **4**, 1102 (*Orthey*). — Dos. de C par emploi d'un four à combust. électr. **4**, 1383 (*Johnson*).
- ACONITINE. Pou. rot. des sol. dans NH^2 , $\text{CH}^2\text{-NH}^2$ et SO^2 liq., **4**, 650 (*Sherry*).
- ACONITIQUE (CARBOXY-) (*Di*-) (Ac.). Prép. de l'éth. méthyl., act. de la phénylhydrazine, de l'aniline, **4**, 906, 907 (*Ruhemann*).
- ACRIDINE. Comb. avec le diméthylcétène, **4**, 260 (*Staudinger, Klever*). — Comb. avec les sels de Co et la dioxime du diacétyl-, **4**, 991 (*Tchougach*). — Infl. sur le pouv. fermentatif de la levure, **4**, 1375 (*v. Tappeneier*).
- (*Amino-4*). Prép. par réduct. de la nitroacridone ou de l'amino-acridone. Propr., picrate, **4**, 35 (*Ullmann, Maag*).
- ACRIDINE (HYDRO-) (*Di*-). Prép. par réduct. de l'acridone. Propr., **4**, 35 (*Ullmann, Maag*).
- — — (*n*-PHÉNYL-). Prép. à part. de la *n*-phénylacridone, oxydat., **4**, 34 (*Ullmann, Maag*).
- ACRIDINE (MÉTHYL-9-). Cond. avec les ald. *p*-nitro et *p*-diméthylamino-benzoniques, **4**, 1568 (*Porai-Kochitz*).
- — — (BENZYLIDÈNE-). Prép. et propr.

- des dér. nitré-4' et diméthyl-aminé-4', 4, 1568 (*Porai-Kochitz*).
- ACRIDINE (MÉTHYL-1.3.4.6.7.9-) (HEXA-). Prép., propr., 4, 1012 (*Senier, Compton*).
- ACRIDINE (MÉTHYL-1.3.7.9-) (TÉTRA-). Prép., propr., chloroplat., chloraurate, picrate, 4, 1011, 1012 (*Senier, Compton*).
- ACRIDINE (MÉTHYL-1.4.6.9-) (TÉTRA-). Prép., propr., chloraurate, 4, 1011, 1012 (*Senier, Compton*).
- ACRIDINE (NAPHT-1.2.1'.2'-) (DI-). Prép., propr. et dér. des dér. bromé-7 et chloré-7, 4, 1012, 1013 (*Senier, Austin*).
- ACRIDINE (NAPHT-2.1.2'.1'-) (DI-) (PHÉNYL-7-). Prop. des dér. *p*-méthoxylé et *m*-nitré, chloroplat., chloraur., picrates, 4, 457 (*Senier, Austin*).
- — — (*o*-TOLYL-7-). Prép., chloroplat., chloraur., picrate, 4, 457 (*Senier, Austin*).
- — — (*m*-TOLYL-7-). Prép., chloroplat., chloraur., picrate, 4, 457 (*Senier, Austin*).
- — — (*p*-TOLYL-7-). Prép., chloroplat., chloraur., picrate, 4, 457 (*Senier, Austin*).
- ACRIDINE (NAPHT-1.2-) (MÉTHYL-8.11-) (DI-). Prép., propr., 4, 1011, 1012 (*Senier, Compton*).
- ACRIDINE (NAPHT-1.2-) (PHÉNO-) (MÉTHYL-8.11-) (DI-). Prép., propr., chloroplat., 4, 1011, 1012 (*Senier, Compton*).
- — — (MÉTHYL-9.11-) (DI-). Prép., propr., chloroplat., 4, 1012 (*Senier, Compton*).
- — — (MÉTHYL-8.9.11-) (TRI-). Prép. par cond. de la ω -cumidine avec le β -naphтол et $\text{CH}^{\text{H}}\text{I}^{\text{I}}$. Prép., sels, 4, 458 (*Senier, Austin*).
- ACRIDINE (NAPHT-2.1-) (PHÉNO-) (MÉTHYL-8.9.11-) (TRI-). Prép. par cond. de la ω -cumidine avec l' α -naphтол et $\text{CH}^{\text{H}}\text{I}^{\text{I}}$. Prép., sels, 4, 458 (*Senier, Austin*).
- ACRIDINE (PHÉNYL-5-). Bromuration. Dér. tribromés, picrates. Prép. et propr. du dér. chloré-4', chloroplat., chromate, picrate, iodométhylate. Dér. chlorodibromé, 4, 940 (*Dunstan, Hildtich*).
- ACRIDINE (PHÉNYL-9-) (AMINO-4'-). Prép. des dér. *n*-diméthylé et *n*-diéthylé par cond. des diméthyl et diéthylanilines avec l'acridone. Prép., 4, 939 (*Ullmann, Bader, Labhardt*).
- — — (AMINO-4'-dinitro-2.4-). Prép. et propr. du dér. *n*-diméthylé, 4, 940 (*Ullmann, Bader, Labhardt*).
- — — (AMINO-4'-nitro-2-). Prép. et propr. du dér. *n*-diméthylé, 4, 939 (*Ullmann, Bader, Labhardt*).
- ACRIDINE (PHÉNYL-5-DIMÉTHYL-3.7-) (Oxy-2.8-) (DI-). Voy. FLAVOL (Benzo-).
- ACRIDINE (QUIN-). Prép., propr., nitré, 4, 35 (*Ullmann, Maag*).
- — — (HYDRO-) (DI-). Prép. à part. de la quinaacridone, propr., chlorh., oxydal., 4, 35 (*Ullmann, Maag*).
- ACRIDINIUM (*n*-PHÉNYL-). Prép. de l'iodure et du periodure à part. de la *n*-phényldihydroacridine. Prép., chlorure, 4, 34 (*Ullmann, Maag*).
- ACRIDOL (PHÉNYL-9.10-) (DI-). Form. par act. de $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{Mg}}\text{Br}$ sur la phénylacridone. Prép., dér., 4, 31 (*Ullmann, Maag*).
- ACRIDONE. Réduct. par Na et l'alcool, 4, 35 (*Ullmann, Maag*). — Cond. avec la diméthyl et la diéthylaniline, 4, 939 (*Ullmann, Bader, Labhardt*).
- (AMINO-4-). Prép., réduct., 4, 35 (*Ullmann, Maag*).
- (NITRO-4-). Réduct., 4, 35 (*Ullmann, Maag*).
- (NITRO-2.4) (DI-). Prép. à part. de l'ac. dinitro-diphénylamine-*o*-carbonique; propr., cond. avec la diméthylaniline, 4, 939, 940 (*Ullmann, Bader, Labhardt*).
- ACRIDONE (*n*-PHÉNYL-). Prép. à part. de l'ac. triphénylamine-carbonique-2. Prép., 4, 12 (*Goldberg, Nimerowsky*). — Cond. avec $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{Mg}}\text{Br}$. Réduct. par Na et l'alcool, 4, 34 (*Ullmann, Maag*).
- ACRIDONE (QUIN-). Réduct. par Na et l'alcool, 4, 35 (*Ullmann, Maag*).
- ACROMÉLINE. Prés. dans div. lichens. Prép., 4, 1232 (*Hesse*).
- ACROMÉLINE. Extract. des lichens. Prép., 4, 1232 (*Hesse*).
- ACROMÉLINE (ISO-). Form. à part. de l'acroméline. Prép., 4, 1232 (*Hesse*).
- ACROMÉLOL. Form. à part. de l'isoacroméline. Prép., 4, 1232 (*Hesse*).
- ACRYLIQUE (AC-). Cond. avec le phénylmercaptan, 4, 1504 (*Posner*).
- (Bromo-) (DI-) (AC-). Form. à part. de l'ac. dibromosuccinique, 4, 662 (*Lossen, Bergau*).
- ACRYLIQUE (ALD-). Form. par déshydrat. catalyt. de la glycérine, 3, 803, 828 (*Senderens*). — Transf. de l'acétal en acétal β -chloro- α -oxypropionique, 4, 433 (*Wohl, Schweitzer*). — Cond. avec $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{Mg}}\text{Br}$, $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{Mg}}\text{Br}$, 4, 1144 (*Kohler*).
- ACRYLIQUE (MÉTHYL-) (DI-) (AC-). *p*-Toluide, nitro-3-*p*-toluide, diméthylacryl-4-*p*-toluylenediamine-1.3.4 et diméthylacryl-4-aziminotoluène, 4, 255 (*Fichter, Rosenberger*). — Act. de l'éthylate de Na sur l'éther, 4, 935 (*Kœtz*).
- ACTINIUM. Prép. du radioactinium et de l'actinium X. Transf. en helium,

- 4, 417 (Giesch).** — Relat. avec l'uramine, **4, 965 (Mc Coy, Ross).**
- ADÉNINE.** Form. par hydrol. fluorhydrique de la pepsine, picrate, **3, 613, 886, 1151 (Hugouenq, Morel).** — Dér. diazobenzène-sulfonique, **4, 328.** — Transf. en bases pyrimidiques par act. de SO_4H^2 en prés. de glucose, **4, 354 (Burian).** — Prés. dans le placenta humain, **4, 375 (Kikkaji, Iguchi).** — Form. à part. des ac. nucléiques, **4, 1333 (Steudel).** — Form. par hydrol. de l'ac. nucléique du placenta humain, **4, 1344 (Kikkaji).** — Form. à part. de l'ac. nucléique du pancréas, **4, 1347 (Steudel).**
- ADIPIQUE (Ac.).** Transf. de l'éth. méthyl. en éth. cyclopentanonecarbonique, **3, 434, 439.** — Prép. à part. du cyclohexanol, **3, 437 (Bouveault, Locquin).** — Transf. de l'anh. en cyclopentanone, **3, 778, 780 (Blanc).** — Prép. par oxydat. du cyclohexanol, **4, 986 (Zelinsky).** — Act. sur le diabète phlorizique, **4, 1362 (Baer, Blum).** — Cond. de l'éth. avec $\text{CH}^2\text{Mgl.}$, **4, 1545.** — Propr. de l'éth. éthyl. acide, **4, 1551 (Zelinsky).**
- ADIPIQUE (ALLYL-4-MÉTHYL-3-) (Ac.).** Transf. de l'anh. en allylméthylcyclopentanone, **3, 778, 780 (Blanc).**
- ADIPIQUE (ISOPROPYL-2-) (Ac.).** Form. à part. de l'éth. isopropylcyclopentanone-carbonique. Propr., éth. diéthyl., cyclisation, **3, 445, 446.** — Propr., éth. diéthyl., anilide-acide, **3, 452, 453 (Bouveault, Locquin).** — Transf. de l'anh. en isopropylcyclopentanone, **3, 782 (Blanc).** — Form. des éth. méthyl. et éthyl. à part. des éth. isopropylcyclopentanone-carboniques; propr., cyclisat., **4, 706, 707 (Kœtz, Schuler).**
- ADIPIQUE (ISOPROPYL-3-) (Ac.).** Synth., propr., **3, 292, 294, 296 (Blanc).**
- ADIPIQUE (ISOPROPYL-2-MÉTHYL-5-) (Ac.).** Prép. à part. de l'éth. isopropyl-2-méthyl-5-cyclopentanone-carbonique-2. Propr., éth. diéthyl., **3, 443, 444.** — Prép. à part. de l'éth. isopropyl-5-méthyl-2-cyclopentanone-carbonique-2. Propr., isom., éth. diacétolique et semicarb., **3, 447, 448 (Bouveault, Locquin).** — Transf. de l'anh. en isopropylméthylcyclopentanone, **3, 778, 780 (Blanc).**
- ADIPIQUE (MÉTHYL-2-) (Ac.).** Prép. et propr. de l'éth. diéthyl., cyclisation, **3, 442.** — Prép. de l'éth. méthyl. à part. de l'éth. méthylcyclopentanone-carbonique. Propr., cyclisat., **3, 436.** — Propr., éth. méthyl. et éthyl., éth. diacétolique et semicarb., diamide, anilides, **3, 450, 451 (Bouveault, Locquin).** — Transf. de l'anh. en méthylcyclopentanone, **3, 778, 780 (Blanc).**
- ADIPIQUE (MÉTHYL-3-) (Ac.).** Transf. de l'anh. en méthylcyclopentanone, **3, 778, 780 (Blanc).**
- ADIPIQUE (MÉTHYL-2,2-) (Di-) (Ac.).** Synth., **3, 287.** — Transf. de l'anh. en diméthylcyclopentanone, **3, 782 (Blanc).**
- ADIPIQUE (MÉTHYL-2,5-) (Di-) (Ac.).** Prép. du dér. dihydroxylé-2,5 à part. de l'acétonylacétone. Propr., isom. mono- et dilactones, **4, 1045, 1047 (Fittig, Lentz).**
- ADIPIQUE (MÉTHYL-3,3-) (Di-) (Ac.).** Synth., **3, 290.** — Transf. de l'anh. en diméthylcyclopentanone, **3, 782 (Blanc).**
- ADIPIQUE (MÉTHYL-2,2,5-) (Tri-) (Ac.).** Synth., **3, 290.** — Transf. de l'anh. en triméthylcyclopentanone, **3, 782 (Blanc).**
- ADRÉNALINE.** Transf. diastasique, **4, 1277 (Neuberg).** — Synth. industrielle, **4, 1598 (Flury).**
- ADSORPTION.** Pouv. adsorbant de charbon, **4, 1029 (Freundlich).** — Nature de la soi-disant phase solide, **4, 1030 (Travers, Freundlich).** — Adsorption des diastases, **4, 1582, 1583 (Michaelis, Ehrnreich).** — Propr. adsorbantes de div. charbon, **4, 1601 (Rosenthaler, Turk).**
- AFFINITÉ.** Définition de la gravito-affinité, **4, 193 (Vaubel).** — Théorie, **4, 1105 (Bancroft).** — Etudes sur l'affinité chimique, **4, 1281 (Braastadt).**
- AIR.** App. pour analyser les mél. avec les gaz combustibles, **3, 223 (Mennier).** — Dos. de la vap. de Hg, **3, 1104 (Menière).** — Origine de l'ozon atm. et causes de la variation de CO^2 , **3, 1175.** — Dos. simultané de CO^2 et des autres ac. de l'air, **3, 1176 (Henriet, Bouyssy).** — Solidificat., **4, 293 (Erdmann).** — Act. sur Cu, Zn, Sn, **4, 570 (Jodis, Rosenhaupt).** — Déterm. de CO , **4, 829 (Livingston, Morgan, Mc Whorter).**
- ALANYLAMINO-ACÉTIQUE (Ac.).** Dédoubl. de l'isom. *d-l* par les globules sanguins, **4, 351, 1339 (Abderhalden, Deetjen).** — Dédoubl. par le plasma de sang de bœuf, **4, 1441 (Abderhalden, Mc Lester).** — Dédoubl. par les sucs de cristallin et de cerveau, **4, 1442 (Abderhalden, Lussana).** — Dédoubl. par le suc de champignons, **4, 1442 (Abderhalden, Rillief).** — Dédoubl. diastasique, **4, 1443 (Abderhalden, Kalker).**
- ALANYLAMINO- α -ISOCAPROÏQUE (Ac.).** Act. du suc pancréatique, **4, 349**

- (Fischer, Abderhalden). — Applic. de l'isom. *d-l* à l'essai de l'activité des diastases protéolytiques, **4**, 350 (Abderhalden, Kœlker). — Form. par hydrol. de l'anh. de la leucylalanine, **4**, 1062 (Fischer, Schrauth). — Prép., propr., **4**, 1487 (Fischer).
- ALANYLAMINO- α -PROPIONIQUE (Ac.).** Prép., transf. en diméthylidicétopipérazine, **4**, 326, 327 (Fischer, Raske). — Act. du suc pancréatique sur les isom. optiques, **4**, 349 (Fischer, Abderhalden). — Applic. de l'isom. *d-d* à l'essai de l'activité des diastases protéolytiques, **4**, 350 (Abderhalden, Kœlker). — Dédoubl. de l'isom. *d-d* par le suc d'expression de levure, **4**, 374 (Abderhalden, Michaelis). — Dédoubl. diastasique, **4**, 1338 (Abderhalden, Gigon). — Dédoubl. par le suc de levure, **4**, 1355 (Abderhalden, Kœlker). — Form. dans l'org. à part. de l'anh. du glycocole, **4**, 1441 (Abderhalden).
- ALANYLDIGLYCYLALANYLGLYCYLAMINO-ACÉTIQUE (Ac.).** Cryoscopie de la sol. aq., **4**, 1501 (Fischer).
- ALANYLDIGLYCYLAMINO-ACÉTIQUE (Ac.).** Dédoubl. diastasique, **4**, 1443 (Abderhalden, Kœlker).
- ALANYLGLYCYLAMINO-ACÉTIQUE (Ac.).** Dédoubl. par les globules sanguins de cheval, **4**, 351 (Abderhalden, Deetjen). — Dédoubl. diastasique, **4**, 1443 (Abderhalden, Kœlker).
- ALANYLSÉRINE.** Form. de l'anh. par hydrol. de la soie, **4**, 1483 (Fischer, Abderhalden).
- ALBANE.** Albanes du *Ficus vogelii*; extract., propr., **4**, 267 (Spence).
- ALBUMINE.** Hydrol. par HF, **3**, 187, 473 (Hugouenq, Morel). — Albumine thermosoluble de Bence Jones, **3**, 718 (Gascard); **3**, 719 (Grimbert). — Hydrol. comparée par HCl, HF, SO^+H^+ , **3**, 1149, 1150 (Hugouenq, Morel). — Remplacement par la gélatine dans l'alimentation, **4**, 42 (Rona, Mueller). — Act. de NaOH en prés. de lactose, **4**, 43 (Krueger). — Compos. des peptones peptiques de l'albumine du sang, **4**, 50 (Raper). — Résorption dans l'estomac du chien, **4**, 346 (Salaskin). — Hydrol. de l'albumine du lait de vache, **4**, 354 (Abderhalden, Pribram). — Digestion de l'ovalbumine crue par la papaine. Act. de HCl, **4**, 356 (Sachs). — Form. de l'albumine du petit lait à part. de la caséine, **4**, 358 (Schmidt-Nielsen). — Neutralisat. de la trypsine par la sérum-albumine, **4**, 375 (Hedin). — Act. de NO^+H , **4**, 827 (Skraup, Kaas). — Albumine sans cendres, **4**, 875 (Roscnkranz). — Emulsion avec l'huile de paraffine, **4**, 1028 (Pickering). — Albumine crist. de l'œuf de dinde, **4**, 1165 (Vorms). — Réact. avec I en prés. d'acétone et d'alcalis, **4**, 1332 (Bardach). — Comb. de l'ovalbumine avec la clupéine, **4**, 1846 (Hunter). — Métabolisme de l'albumine dans l'org. du chien privé de pancréas, **4**, 1368 (Falta, Whitney). — Act. de NO^+H , de CS^+ , de CH^+O , **4**, 1367 (Trèves, Salomone). — Product. de H^+S par act. de S, **4**, 1589 (Hildebrandt).
- ALBUMINE (DÉSAMIDO-).** Prép. à part. de l'ovalbumine. Propr., hydrol., **4**, 827, 828 (Skraup, Kaas).
- ALBUMINOÏDES (MATIÈRES).** Dos. dans le lait de femme, **3**, 187 (Barral). — Hydrol. par HF, **3**, 1146 (Hugouenq, Morel). — Réact. colorées avec la vanilline ou l'ald. anisique, **3**, 1184 (Ville, Derrien). — Digestion normale dans le tube digestif du chien, **4**, 352 (Abderhalden, London). — Dédoubl. dans l'intestin, **4**, 353 (Cohnheim). — Destinées de l'hémi-élastine dans l'organisme, **4**, 357 (Borchardt). — Digestion normale chez le chien, **4**, 1444 (Abderhalden, London, Oppler). — Form. dans les organismes inférieurs, **4**, 1524 (Löw).
- ALBUMOSES.** Fixat. par div. éléments cellulaires, **4**, 47 (Ignaki). — Form. d'albumoses du petit-lait sous l'infl. du lab., **4**, 363 (Fuld). — Solub. dans la formamide, l'acétamide, **4**, 1280 (Ostromisslensky). — Recherche dans le sang, **4**, 1371, 1372 (Freund). — Prés. dans le sang, **4**, 1377. — Teneur dans le sang, le plasma, le sérum, **4**, 1582 (Abderhalden). — Teneur dans le sérum, **4**, 1589 (Hohlweg, Meyer).
- ALCALOÏDES.** Nouvel alcaloïde accompagnant la cocaïne. Propr., sels, **4**, 1253 (Liebermann). — Propr. et dér. de la base $\text{C}^+\text{H}^+\text{ON}^+$ retirée de l'hyoscyamus niger, **4**, 1330 (Willstaetter, Heubner). — Alcaloïdes du tabac, **4**, 1647. — Mode de form. dans les plantes, **4**, 1647 (Pictet). — Alcaloïdes de l'anagyris foetida, **4**, 1647 (Grossmann). — Alcaloïdes des *Natura*, **4**, 1647 (Schmidt). — Alcaloïdes de la racine de Colombo, **4**, 1646 (Gadamer) (Gungel). — Iodomercurates cristallisés, **4**, 1656 (Herder).
- ALCOOLS.** Transf. des alc. primaires en ald. par catalyse, **3**, 50 (Bouveault). — Déshydrat. catal. des alc. primaires par ThO^+ , **3**, 83 (Sabbatier, Mailhe). — Transf. en car-

- bures éthylén. par déshydrat. catalyt. en prés. d'argile, **3**, 117. — Transf. en ald. ou cétones par déshydrogénat. catalyt. au Cu, **3**, 119, 123 (*Bouveault*). — Transf. en amines primaires par act. sur div. oxydes métall. en prés. de NH_3 , **3**, 568. — Act. des oxydes métall. sur les alc. primaires, **3**, 802 (*Sabatier, Mailhe*). — Dédoubl. catalyt. sous l'infl. de la braise, **3**, 851 (*Lemoine*). — Synth. d'alcools $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$, **4**, 108 (*Reformatsky*). — Distinction des alc. prim., sec. et tert. par act. du chlorure d'acétyle et de Br, **4**, 139 (*Henry*). — Déc. catalyt. en vases clos en prés. de Ni, **4**, 224 (*Ipatiew*). — Solub. dans HCl , HBr , HI et H_2S liq., **4**, 420 (*Mc Intosh, Archibald*). — Dét. des alc. sup. dans les liq. distillés, **4**, 560 (*Schidrowitz*). — Déc. catal. sous pression en prés. de div. catalyseurs, **4**, 844 (*Ipatief*).
- ALDÉHYDES.** Form. par catalyse des alc. primaires, **3**, 50, 119 (*Bouveault*). — Prés. dans les laits et fromages amers. — Form. par fermentat. du lactose sous l'infl. de levures de div. fromages, **3**, 162, 164 (*Trillat, Sauton*). — Form. à part. des sels mercuriques des α -oxyacides, **3**, 228 (*Guerbet*). — Transf. en cétones par le diazométhane, **4**, 110 (*Schlottenbeck*). — Cond. avec NH_3 , **4**, 183 (*Tschitchibabine*). — Solub. dans HCl , HBr , HI et H_2S liq., **4**, 420 (*Mc Intosh, Archibald*). — Transf. en aminoacides, **4**, 989 (*Zélinesky, Stadnikoff*).
- ALDOL.** Voy. BUTYRALDOL (Iso-). — Voy. BUTYRIQUE (Oxy-3) (Ald.). — Voy. PROPIONALDOL.
- ALÉURÉTIQUE (Ac.).** Form. par hydrol. de la gomme laque, oxydat., **4**, 60 (*Endemann*).
- ALIMENTAIRES (MATIÈRES).** Boissons non alcoolisées, **4**, 382 (*Mezger*). — Progrès dans le domaine des mat. aliment., **4**, 382 (*Kuttenkenler*). — Dos. de l'eau, **4**, 621 (*Thorner*). — Anal. d'extraits de viande de la Nouvelle-Zélande, **4**, 638 (*Wright*). — Anal. de la crème glacée, **4**, 879 (*Howard*). — Solub. et coeff. d'extract. des couleurs dans les aliments, **4**, 879 (*Gudemann*). — Déterm. des nitrates dans les légumes, fruits, viandes salées, etc., **4**, 1021 (*Richardson*). — Chimie des mat. aliment. en 1906 et 1907, **4**, 1108 (*Fendler*). — Dos. des graisses, **4**, 1389 (*Inaba*). — Déterm. de la teneur en mat. protéiques des aliments pour animaux domestiques, **4**, 1451 (*Stutzer, Merres*). — Valeur du cacao, **4**, 1468 (*Tschaplowitz*). — Déterm. des dimensions des grains de la poudre de cacao, **4**, 1468 (*Hoppe*). — Développ. du contrôle des mat. aliment. dans l'empire allemand, **4**, 1468 (*Behre*). — Sur le cacao et le chocolat, **4**, 1640 (*Beckurts*).
- ALIZARINE.** Prép. de l'éth. diméthyl. à part. de la diméthoxyanthrone et par méthylat. directe. Propr., déméthylat. — Prép. et propr. de l'éth. diéthyl., **4**, 702 (*Graebe, Thode*). — Prés. d'un éth. monométhyl. dans le morinda longiflora, **4**, 1009 (*Barrowcliff, Tutin*). — Méthylat. de l'éth. α -méthyl., dér. acétylé, **4**, 1070 (*Perkin*). — Réduct. par l'hydrosulfite de Na, **4**, 1225 (*Grandmougin*). — Sensibilité comme indicateur des acides, **4**, 1285 (*Salm*). — Act. de l'ozone, **4**, 1385 (*Molinari*). — (α -Amino-). Diazotat., sulfonat., **4**, 265, 266 (*Schultz, Erber*). — (β -Amino-). Diazotat., **4**, 265 (*Schultz, Erber*). — (α -Diao-). Prép., propr., transf. en purpurine, **4**, 265 (*Schultz, Erber*). — (β -Diao-). Prép., propr., **4**, 265 (*Schultz, Erber*).
- ALIZARINE (DÉSOXY-).** Constit., méthylat., **4**, 701, 702 (*Graebe*).
- ALIZARINE-SULFONIQUE-3 (Ac.).** Prép. du dér. aminé-4, propr., sels de Na et Ag, **4**, 265 (*Schultz, Erber*).
- ALLANTOÏNE.** Form. dans l'act. des émulsions de foie de chien ou de rein de bœuf sur l'urate de Na, **4**, 52. — Form. dans l'org. à part. de l'ac. urique, rech., **4**, 1362 (*Wichowski*).
- ALLANTOÏNE (IMINO-).** Form. par oxyd. de l'ac. urique en prés. de NH_3 . Propr., constit. — Oxydat. par le ferriey. en prés. de NH_3 , **4**, 714, 715, 716 (*Denicke*).
- ALLANTURIQUE (Ac.).** Form. à part. de l'ac. iminohydantoïque, **4**, 715 (*Denicke*).
- ALLIAGES.** Coeff. de temp. de conduct. électr., **4**, 195 (*Guertler*). — Représentat. de la comp. d'une série de cristaux mixtes. Courbes de conduct. des binaires, **4**, 215 (*Kurnakow, Zemczuzny*). — Diagramme de fusion des alliages ternaires, **4**, 217 (*v. Vegesack*). — F. c. m. et nature des alliages métall., **4**, 1173, 1174 (*Pouchine*). — Voy. aux div. métaux.
- ALLYLACÉTONE.** Form. du dér. γ -bromé à part. de l'éth. γ -bromallylacétylacétique; propr., oxime, semicarb.,

réduct., act. de KOH alcool., **4**, 118 (*Gardner, Perkin*).
ALLYLAMINE. Act. de NO²H, **3**, 524 (*Henry*). — Act. sur les sels de Cu, Ag, Pt², **4**, 856 (*Tchougact*).
ALLYLAMINE (Di-). Form. par déc. de l'hydrate de tétrallylammonium, **4**, 1155 (*Solonina*).
ALLYLAMMONIUM (TÉTRA-). Déc. de l'hydrate, **4**, 1555 (*Solonina*).
ALLYLE (Bromure). Fixat. de ClOH, **4**, 100 (*Henry*). — Act. de KCN, **4**, 777 (*Pomeranz*). — Prép., **4**, 1148 (*Norris*).
ALLYLE (Chlorure). Fixat. de BrOH, **4**, 100 (*Henry*). — Prép., **4**, 1148 (*Norris*).
ALLYLE (Iodure). Cond. avec les éth. α -bromopropionique et α -bromobutyrique et Zn, **4**, 101. — Cond. avec l'éth. α -bromisobutyrique et Zn, **4**, 102. — Cond. avec div. éth. halogénés et Zn, **4**, 103 (*Réformatsky*). — Prép., **4**, 1148 (*Norris*).
ALLYLE (Isosulfocyanate). Oxydat. du produit synthétique (*Pomeranz*).
ALLYLE-ÉTHYLE (Oxyde). Form. du dér. β -bromé par act. de C²H⁵ONa sur le tribromopropane-1.2.3, **4**, 116 (*Perkin, Simonsen*).
ALLYLÈNE. Prép. du dér. bromo-Mg, cond. avec le chloral, l'acétonylacétone, l'éth. o-formique, **4**, 1544 (*Koutchérof*).
 — (*Bromo-1*). Prép., propr., **4**, 1544 (*Koutchérof*).
 — (*Iodo-1*). Prép., propr., **4**, 1544 (*Koutchérof*).
ALLYLIQUE (Alc.). Form. par act. de NO²H sur l'allylamine, **3**, 524 (*Henry*). — Conduct. des sol. dans HBr, **4**, 469 (*Archibald*). — Réduct. électrol., **4**, 988 (*Fokine*). — Act. des hydrazides, **4**, 1148 (*Norris*). — Vit. d'add. de I dans div. solvants, **4**, 1475 (*Herz, Mylius*).
 — (*Iodo-2.3.3*) (Alc.). Prép. à part de l'alc. propargylique. Propr., acétate, **3**, 640 (*Lespicaeu*).
ALOÈS. Act. de HCl et ClO²K, **3**, 1163 (*Léger*).
ALOÉSOL. Prép. et propr. du dér. tétrachloré. Propr., dér. acétylé, réduct., **3**, 1110, 1163, 1166 (*Léger*).
ALOÉSOL (HYDRO-) (Di-). Prép. du dér. dichloré à part. de l'aloésol tétrachloré. Propr., comb. barytique, dér. acétylé, **3**, 1110, 1166, 1168 (*Léger*).
ALUMINIUM. Rech. et dos. de traces de Zn en prés. de Al, **3**, 114 (*Bertrand, Javillier*). — Pou. catalyt. déshydratant de Al²O³ plus ou moins calcinée vis-à-vis des alcools, **3**, 183, 200 (*Sanderens*). — Fluor-aluminates de glycolle et de leucine, **3**,

188 (*Hugounenq, Morel*). — Infl. sur la form. du graphite dans les fontes, **3**, 219 (*Guillet*). — Prép. du carbure, **3**, 219, 355 (*Matignon*). — Prép. et propr. de l'oxyiodomercure, oxyiodure double d'Ag, **3**, 220 (*Duboin*). — Fluoraluminate de tyrosine, **3**, 474 (*Hugounenq, Morel*). — Hydrol. des sol. d'aluminate de Na, **3**, 478 (*Muller, Brot*). — Act. sur NaOCl, **3**, 538. — Act. de l'hydrate sur l'électrol. de KCl, **3**, 539, 540 (*Brochet*). — Act. de Al²O³ sur l'alcool ammoniacal, **3**, 568 (*Sabatier, Mailhe*). — Rech. qualit. en prés. de PO⁴H², etc., **3**, 624 (*Caron, Raquet*). — Act. catalyt. déshydratante des silicates sur l'alcool, **3**, 636 (*Senderens*). — Act. des sels sur la gélatine, **3**, 744 (*Lumière, Seyewetz*). — Catalyse des alcools prim. par Al²O³, **3**, 802 (*Sabatier, Mailhe*). — Hydrol. du comp. Al(ONa)(OH)², **3**, 807 (*Muller, Brot*). — Act. catalyt. déshydratante de l'oxyde et du sulfate, **3**, 823 (*Senderens*). — Iodomercure, **3**, 1177 (*Duboin*). — Propr. thermoelectr. des alliages Cu-Al, **4**, 93 (*Toutourine*). — Infl. de AlBr³ sur la bromat. du toluène, **4**, 122 (*der Laan*). — Constit. et propr. des bronzes d'Al, **4**, 152 (*Curry*). — Propr. mécaniques des alliages Cu-Al, **4**, 152 (*Curry, Woods*). — Comb. directe avec N; prép. et propr. de l'azoture, **4**, 205 (*Fichter*). — Act. de CrO⁴K² sur AlCl³, chromate basique, **4**, 206 (*Græger*). — Aluminate de Ti, **4**, 297 (*Hawley*). — Pt de f. des mél. d'anorthite et d'albite, **4**, 393 (*Day, Allen*). — Product. du corindon artif., **4**, 472 (*Hœnigschmidt*). — Phosphate double de NH⁴, **4**, 473 (*Cohen*). — Sels de l'ac. aluminicomolybdique, **4**, 473 (*Hall*). — Prép. du bromure, **4**, 570 (*Gustavson*). — Sép. de Gl, **4**, 726, 727 (*Parsons, Barnes*). — Dos. dans les silicates, **4**, 727 (*Hinrichsen*). — Sép. électrol. des alcalins et alcalino-terreux, **4**, 731 (*Lukens, Smith*). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, **4**, 731 (*Mc Cutcheon*). — Electrol. du chlorure avec cathode de Hg et anode rotative d'Ag, **4**, 731 (*Mc Cutcheon, Smith*). — Dialyse de Al²O³ colloïd. avec div. membranes, **4**, 747 (*Bigelow, Gemberling*). — Infl. de AlCl³ sur le spectre d'absorpt. des sol. aq. de CuCl², CuBr² et CoCl², **4**, 753 (*Jones, Uhler*). — Dessic. de l'alun dans le vide cathodique, **4**, 756 (*Kraft*). — Prép. de div. silicates doubles, **4**, 757 (*Gerstein*). — Act. de COCl² sur

- AlBr³. Propr. de AlCl³Br, 4, 760 (v. *Bartal*). — Act. du sulfate sur Br²K + KBr et sur ClO³K + KCl, 4, 761 (*Gooch, Osborne*). — Act. du persulfate d'Am, 4, 765 (*Turrentine*). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. isobutyrique dans l'eau, 4, 834 (*Smirnov*). — Infl. sur la déc. des hydrocarbures par la chaleur, 4, 841 (*Kousnetzoff*). — Emploi de Al²O³ comme catalyseur, 4, 846 (*Ipatiet*). — Applic. à la déc. des hydrocarbures, 4, 901 (*Kousnetzoff*). — Hydrol. des sels, 4, 964 (*Donham*). — Act. des nitrates de Ag et Hg sur Al²O³, 4, 979 (*Biltz, Zimmermann*). — Act. de l'éthylate sur div. ald., 4, 982 (*Tichtchenko*). — Sulfate basique, 4, 1037 (*Pickering*). — Corrosion électrol. des alliages Cu-Al, 4, 1107 (*Rowland*). — Act. des alcoolates sur les ald., 4, 1121 (*Tichtchenko*). — Silicates, 4, 1178 (*Liffers*). — All. K-Al, 4, 1196 (*Smith*). — Act. de COCl² sur AlI³, 4, 1198 (v. *Bartal*). — Comb. du brome avec l'éth., 4, 1201, 1603 (*Plotnikow*). — Infl. des sels sur le pouv. rot. de l'ac. malique, 4, 1299 (*Groszmann*). — Rech. qualit., 4, 1380 (*Noyes, Bray, Spear*). — Tens. de dissoc. du sulfate, 4, 1393 (*Woehler, Pludemann*). — Act. de NH³, 4, 1396 (*Henderson, Gray*).
- AMALGAMES. Voy. AMMONIUM, ARGENT, BISMUTH, CADMIUM, CÉSium, ÉTAIn, LITHIUM, MERCURE, PLOMB, POTASSIUM, RUBIDIUM, SODIUM, ZINC.
- AMANDES (HUILE D'). Réduct. par H et Ni sous pression, 4, 1547 (*Fokin*).
- AMIDES. Vit. d'hydrol. par les alcalis, 4, 79 (*Crocker, Lowe*).
- AMIDON. Infl. de la dialyse et des sels minéraux sur la saccharificat. par la salive, 3, 400 (*Guyenot*). — Propr. des sol., 3, 402, 403 (*Fouard, Maquenne*). — Saccharificat. par les salives pures, 3, 711 (*Mestrezat*). — Propr. colloïdales, 3, 757, 836, 1110. — Unité de constitution, 3, 1170, 1182 (*Fouard*). — Comp. du grain, 3, 1007 (*Gatin-Gruzewska*). — Émulsion avec l'huile de paraffine, 4, 1028 (*Pickering*). — Nature de l'empois iodé, 4, 1206 (*Katayama*). — Transf. dans les plantes, 4, 1583 (*Butkevitch*).
- AMINES. Fixat. sur les cétones vinyliées, 3, 543 (*Blaise, Maire*). — Form. d'amines prim. par act. des alc. et de NH³ sur div. oxydes métall., 3, 568 (*Sabatier, Mailhe*). — Solub. dans HCl, HBr, HI et H²S liq., 4, 420 (*Mc Intosh, Archibald*). — Act. sur les sels de Cu, Ag, Pt, 4, 856. — Act. sur les hydrates de Cu, Ag, Pt, Ni. Comb. avec les sels de Hg, Cr, Zn, 4, 1188 (*Tchougach*). — Act. sur le réactif de Nessler, 3, 1552. — Distinct. qualit. des amines prim., sec. et tert., 4, 1592 (*Charitchkov*).
- AMMONIAC (Gaz). Synth. par union directe de N et H sous l'influence de div. catalyseurs, 3, 521, 1176, 1177 (*Wolterreck*). — Action de NH³ liq. sur P²S³, 4, 86 (*Stock*). — Act. sur P²S⁵. Act. de NH³ liq. sur P ou P²H², 4, 86 (*Stock, Grunberg*). — Act. sur les phosphates de Ca, 4, 156, 157 (*Bassett*). — Absorpt. par C, 4, 193 (*Vaubel*). — Act. sur SeO²Cl², 4, 291 (*Lenher, Wolsensky*). — Infl. sur la form. de S insol., 4, 424 (*Smith, Holmes*). — Act. sur MoF⁶, 4, 429 (*Ruff, Eisner*). — Act. de KNH² sur div. comp. au sein de NH³ liq., 4, 471 (*Fitzgerald*). — Dist. de P dans un courant de NH³, 4, 567 (*Llevellyn*). — Chal. de volatilisation. au p¹ d'éb. à la pression atm., 4, 649 (*Franklin, Kraus*). — Pouv. rot. des sol. de div. subst. dans NH³ liq., 4, 650 (*Sherry*). — Solub. des métaux alcalins, de NaPb², de Sn dans NH³ liq., courb. de solub. de Na, vitesse de form. de NaNH², 4, 741 (*Kraus*). — Temp. de dissoc. de Cu(NO³)²5NH³ et AgCl3NH³, 4, 746 (*Horn*). — Act. de KNH² sur Zn(NH²)², ZnI.4NH³. Prép. et propr. de Zn(KNH²)².2NH³, 4, 764, 765 (*Franklin*). — Act. de l'ozone sur NH³ liq., 4, 966 (*Manchot, Kampschulte*). — Act. de KNH² sur SnI⁴; ammonioiodannate de K, 4, 979 (*Fitzgerald*). — Cond. avec le cétène, 4, 984 (*Wilsmore*). — Infl. des sels de K sur le partage entre H²O et CHCl³, 4, 1284 (*Dawson*). — Relat. entre le coeff. de solub. et le frottement interne, 4, 1283 (*Trautz, Henning*). — Non exist. de NaNH², LiNH², KNH², propr. de Ca(NH²)², 4, 1311 (*Kraus*). — Act. de div. métaux, 4, 1396 (*Henderson, Galletley*). — Dissol. des métaux alcalins dans NH³ liq., 4, 1397 (*Ruff, Zedner*).
- AMMONIAQUE. Dosage, 3, 42 (*Ronchèse*). — Prés. dans les laits et fromages amers, 3, 162 (*Trillat, Sauton*). — Dos. dans les eaux, 3, 228, 362 (*Ronchèse*). — Prép. et propr. de (NH⁴Cl)².NH³, 3, 408 (*Gaudechon*). — Prép. et propr. du sulfate cuivreux ammoniacal, 3, 523 (*Bouzat*). — Form. d'Ag fulminant à part. des sol. ammoniacales d'Ag²O,

3, 618 (*Malignon*). — Déterm. dans l'urine, **3**, 760, 840 (*Ronchèse*). — Act. de 10^3H , de Br^3H , **3**, 768, 770, 1178. — Solub. de Agl. **3**, 772 (*Baubigny*). — Ferripyrophosphates de Na ammoniacaux, **3**, 1102 (*Pascal*). — Chlorures de dimercurammonium ammoniacaux, **3**, 1103 (*Gaudechon*). — Prés. dans les plantes de lupin, **4**, 48 (*Castoro*). — Cyanures complexes ammoniacaux de Mo et Ni, Co, Cd, Cu, **4**, 208 (*Rosenheim*). — Azothydrates ammoniacaux de Zn, Cu, **4**, 295 (*Dennis, Isham*). — Act. de NaOCl . Réact. de NH^4Cl , **4**, 318 (*Raschig*). — Dos. dans l'urine, **4**, 342 (*Spiro*). — Form. par oxydat. des cheveux par H^2O^2 , **4**, 372 (*Breinl, Baudisch*). — Ammoniozincate de K, **4**, 568 (*Franklin*). — Dos. de Am albuminoïde dans les liq. distillés avec MnO^+K , **4**, 612 (*Hale*). — Perte d'Am dans les bouillons de culture, **4**, 622 (*Lipman, Brown*). — Conduct. élect. en sol. aq. c^{te} d'ionisat., **4**, 644 (*Kanolt*). — Sels hydroxo-aquo-dipyridine-diammine cobaltiques et diaquo-dipyridine-diammine cobaltiques, **4**, 655. — Sels diéthylène-diamminecobaltiques *cis* et *trans*, **4**, 656 (*Werner*). — Sulfo-cyanures de Cu ammoniacaux. Sulfates de Cu ammoniacaux, **4**, 770 (*Horn*). — C^{te} d'ionisat. vraie et c^{te} d'hydratat., **4**, 883 (*Moore*). — Intens. de color. des sol. ammoniacales de Cu et Ni, **4**, 884 (*Milbauer*). — Sels diaquotétramine-chromiques, **4**, 897 (*Pfeiffer*). — Comb. ammoniaco-ruthéniques, **4**, 900 (*Werner*). — Rech. dans les eaux par la méth. de Trillat et Turchet, **4**, 955 (*Corsini*). — Transf. en NH^4Cl et hydrazine (exp. de cours), **4**, 971, 972 (*Raschig*). — Comb. des sels cobaltammonies avec la dioxime du diacétyle, **4**, 990, 991 (*Tchougach*). — Déterm. dans les eaux naturelles, **4**, 1019 (*Chastichkof*). — Sels disulfocyanochromiques tétrammoniques, **4**, 1184 (*Pfeiffer, Tilgner*). — Sels octaminedioldicobaltiques, **4**, 1189. — Sels hydroxopentaminécobaltiques, **4**, 1190. — Sels hydroxo-aquo-tétraminécobaltiques, **4**, 1192. — Sels hydroxonitrotétraminécobaltiques, **4**, 1192. — Sels chloronitrotétraminécobaltiques, **4**, 1194 (*Werner*). — Sulfocyanate complexe de Mo et NH^4 , **4**, 1303 (*Sand, Maas*). — Comb. de NO avec les sels de Co ammoniacaux, **4**, 1305 (*Sand, Bækmann*). — Sels octamine- μ -aminooldicobaltiques, **4**, 1306. — Sels

dichloro-1.2-tétramine-cobaltiques, **4**, 1307. — Sels hexamine-trioldicobaltiques, **4**, 1317 (*Werner*). — Dosage, **4**, 1533 (*Adams, Kimball*). — Act. sur les sels de zinc, **4**, 1538 (*Kourilof*). — Infl. sur la product. des fusels, **4**, 1587 (*Pringsheim*). **AMMONIUM**. Prép. du silicodéclutungsalt; propr., **3**, 108 (*Copaux*). — Solub. du phosphomolybdate dans le nitrate d'Am, les sels ferriques, **3**, 223 (*Chosneau*). — Thermochimie des comp. $(\text{NH}_4^+\text{Cl})^2.\text{H}^2\text{O}$, $(\text{NH}_4^+\text{Cl})^2.2\text{H}^2\text{O}$, $\text{NH}_4^+\text{Cl}.\text{NH}_4^+\text{Cl}$ et $\text{NH}_4^+\text{Cl}.3\text{NH}_4^+\text{Cl}$, **3**, 523, 524 (*Gaudechon*). — Emploi de l'hyposulfite comme fixateur en photographie, **3**, 611 (*Lumière*). — Oxalate double de K, **3**, 725 (*Barbier*). — Prép. et propr. du chloroiridate et des chloroidites, **3**, 759, 903, 904, 907 (*Delépine*). — Act. des sol. du chlorure et du sulfate sur l'oxalate de Pb, **3**, 930-933 (*Cantoni, Mauri*). — Dssoc. par H^2O des chlorures doubles de dimercurammonium et d'ammonium, **3**, 1004 (*Gaudechon*). — Infl. des azotates et chlorures sur la solub. de la gélatine, **3**, 1055 (*Larguier des Bancels*). — Chlorures de dimercurammonium ammoniacaux, **3**, 1103 (*Gaudechon*). — Prép. et propr. des imidotrithiophosphates, nitrilodithiophosphates et trithiophosphates triammoniques, **4**, 86, 87, 89 (*Stock*). — Prép. et propr. de $\text{CuS}.\text{NH}_4$, **4**, 92 (*Biltz, Herms*). — Sulfate double de Ca, **4**, 156 (*Bell, Taber*). — Phosphate double de Ca, **4**, 157 (*Bassett*). — Hydrol. des sels, **4**, 200 (*Naumann, Rucker*). — Sulfomolybdate, **4**, 206, 207 (*Weinland, Kühl*). — Vanadisélénites jaune et rouge. Trivanadate. Vanadisélénite double d'Ag, **4**, 209 (*Prandtl, Lustig*). — Niobates chlorés, **4**, 220 (*Weinland, Storz*). — Sels de mercurammonium, **4**, 298 (*Franklin*). — Act. des sels sur l'éth. acétylacétique, **4**, 301 (*Pol-lak*). — Infl. du chlorure sur la solub. de l'ac. picrique dans l'eau, **4**, 397 (*Levin*). — Equil. des syst. H^2O , CrO^3 , $(\text{NH}_4^+)^2\text{O}$, **4**, 421 (*Schreinemakers*). — Amalgame, **4**, 426, 427, 771 (*Phail Smith*); **4**, 425 (*Travers*); **4**, 427 (*Cohn*). — Constit. de l'amalgame, **4**, 471, 472 (*Mc Phail*). — Phosphates doubles de Fe et Al, **4**, 473 (*Cohen*). — Sels des ac. chromico et aluminicomolybdiques, **4**, 473 (*Hall*). — Décomp. des sels hydratés, **4**, 567 (*Dehn, Heusel*). — Phosphates doubles de Cr, **4**, 570 (*Cohen*). — Cond. électr. des sol. du chlorure

- dans l'éthylamine, l'amylamine, la piperidine, la pyridine, **4**, 646 (*Shinn*). — C^o de dissoc. du caséinate, **4**, 647 (*Robertson*). — Solub. de AmCl dans les mél. HO² · glycéérine, **4**, 740 (*Herz, Anders*). — Act. du persulfate sur div. métaux, **4**, 765 (*Turrentine*). — Chlorures doubles de Pb, **4**, 768 (*Foote, Levy*). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. isobutyrique dans l'eau, **4**, 834 (*Smirnoff*). — Ferroc. double de Ca, **4**, 897 (*Brown*). — C^o hydrolytique du chlorure, **4**, 965 (*Denham*). — Densité et solub. du periodate, **4**, 966 (*Barker*). — Syngénite ammoniacale, **4**, 974 (*d'Ans*). — Comb. du sulfate avec CrCl³. Chlorure double de Cr, **4**, 976 (*Weinland, Schumann*). — Chloro et bromorhodates, **4**, 1117, 1118 (*Guthrie, Hüttlinger*). — Chromate double de Co, **4**, 1183 (*Briggs*). — Sels dihydroxo-diaquo-diamine-chromiques, **4**, 1184 (*Werner, Dubsky*). — Sels dihydroxotétramineplatiniques, **4**, 1197 (*Werner*). — Viscosité de div. sels, **4**, 1232 (*Getmann*). — Conduct. des sol. du bromure dans les alc. méthyl., éthyl., propyl., aqueux et dans les mél. de ces alcools, **4**, 1239 (*Jones, Lindsay, Carroll*).
- AMMONIUMS QUATERNAIRES.** Remplacement des radicaux alcool. par CH³ sous l'act. de ICH³, **4**, 1050, 1051 (*Jones, Hill*). — Déc. des chlorures et hydrates, **4**, 1355 (*Solonina*).
- AMYGDALINE.** Pouvr. rot. des sol. dans NH³, CH³NH³ et SO² liq., **4**, 650 (*Sherry*).
- AMYLAMINE.** Act. sur les anthraniles subst., **4**, 520 (*Bogert, Sell*). — Conduct. électr. des sol. de div. comp., **4**, 646 (*Shinn*). — Act. sur les sels de Cu, Ag, Pt², **4**, 856 (*Tchougaeff*).
- (*Chloro-6-*). Prép. du dér. *n*-benzoylé a part. de la piperidine. Transf. en ac. α -aminocaproïque, η -aminoheptylique, **4**, 660 (*v. Braun*).
- AMYLAMINE (Di-).** Réact. color. avec l'acétone et le nitroprussiate de Na, **4**, 1532 (*Charitchkoff*).
- AMYLAMINE (Iso-).** [MÉTHYL-2-BUTYLAMINE]. Form. de l'isom. *d* à part. de l'isoleucine. Propr., chlorh., chloroplat., sulfate, **4**, 1487 (*Ehrlich*).
- AMYLAMINE (Iso-).** [TRIMÉTHYL-2,2,2-ÉTHYLAMINE]. Act. de NO²H, **3**, 221 (*Henry*).
- AMYLAMINE (ISOPROPYLISO-).** Form. par réduct. de l'hydroxylamine corresp.; propr., chlorh., chloroplat., **4**, 1317 (*Bevada*).
- AMYLAMINE (Tri-).** Chal. d'add. à C²H²Mgl, **4**, 463 (*Tschelintzeff*).
- AMYLACÉTONE (MÉTHYL-).** Cond. avec l'iodothiophène-Mg, **3**, 1053 (*Thomas*).
- AMYLACÉTONE (MÉTHYL-ISO-).** Form. du dér. méthylaminé-4 par cond. de la méthylamine avec l'isobutylidène-acétone; réduct., **4**, 105 (*Kohn*). — Form. par cond. de C²H²MgBr avec l'éthylidène-acétone, **4**, 1144 (*Kohler*).
- AMYLCTANAMIDE (Iso-).** Prép., **4**, 778 (*Mc Kee*).
- AMYLCTANAMIDE (Di-ISO-).** Prép., propr., **4**, 778 (*Mc Kee*).
- AMYLE (Azotite).** Cond. avec C²H²Znl, **4**, 1317 (*Bevada*).
- AMYLE (Iso-)** (Azotite). Cond. avec le benzène et AlCl³, **3**, 729 (*Bædtker*). — Act. sur div. dinitriles, **4**, 146 (*Lublin*). — Act. sur div. azines, **4**, 691, 692 (*Franzen, Zimmermann*).
- AMYLE (Iso-)** (Bromure). Form. à part. du bromure d'amyle tert., **4**, 1040 (*Fritzmann*). — Prép., **4**, 1148 (*Norris*).
- AMYLE (Iso-tert-)** (Bromure). Cond. du dér. Mg avec la méthyléthylcétone, la benzophénone, **4**, 981 (*Konovaloff, Miller, Tichtchenko*). — Isomérisat. par la chaleur, **4**, 1040 (*Fritzmann*).
- AMYLE (Iso-)** (Chlorure). Prép., **4**, 572 (*Dehn, Davis*); **4**, 1148 (*Norris*). — Nitration, **4**, 1119 (*Konovaloff*).
- AMYLE (Iso-)** (Iodure). Prép., **4**, 1148 (*Norris*).
- AMYLE (Iso-)** (Oxyde). Déc. catalyt. sous pression en prés. de Al²O³, **4**, 846, 847 (*Ipatieff*).
- AMYLE-ÉTHYLE (Oxyde).** Chaleur d'add. à C²H²Mgl, **4**, 463 (*Tschelintzeff*).
- AMYLE-MÉTHYLE (Oxyde).** Cond. du dér. chloré avec C²H²Mgl, **3**, 257 (*Hamonet*).
- AMYLE-MÉTHYLE (Iso-)** (Oxyde). Prép., propr., **3**, 257 (*Hamonet*).
- AMYLENE.** Solub. dans CO² liq., **4**, 398 (*Buchner*). — Form. à part. de l'alc. amyl. par déc. catalyt. sous pression en prés. de Al²O³, **4**, 847 (*Ipatieff*).
- AMYLENE (Iso-).** [TRIMÉTHYLÉTHYLENE]. Form. de l'oxyde dans la cond. de CH³MgBr avec l'ald. α -chlorisobutyrique. Prép. de l'oxyde à part. de la chlorhydrine isoamylénique. Propr., cond. avec CH³MgBr, **3**, 559 (*Henry*).

- Cond. avec NH_3 , **3**, 1005 (*Krassousky*). — Form. à part. de l'isoamylène par act. de la chal. sous pression en prés. de Al_2O_3 , **4**, 847 (*Ipatief*).
- AMYLÈNE-1-INE-3. Prép. du dér. dichloré-1.1 à part. de l'allyléméthylcarbinol ω -trichloré. Propr., **4**, 1544 (*Kutcherof*).
- AMYLÈNE-DIAMINE-2.4. Comb. avec les sels de Ni, **4**, 1208 (*Tchougaf*).
- AMYLÉNIQUE-3 (Alc.). Form. par act. de NO^2H sur la pentaméthylène-diamine-1.5, **4**, 238 (*Demjanof, Dojarenko*).
- AMYLÉNIQUE-4 (Alc.). Form. par act. de NO^2H sur la pentaméthylène-diamine-1.5, **4**, 238 (*Demjanof, Dojarenko*).
- AMYLÉNIQUE (Alc.). [ETHYLVINYL-CARBINOL]. Form. par cond. de $\text{C}^2\text{H}^2\text{MgBr}$ avec l'acroléine. Propr., **4**, 1144 (*Kohler*).
- AMYLE-PROPYLE (Oxyde). Prép., propr., **3**, 257 (*Hamonet*).
- AMYLGLYCOL-1.4. Form. par act. de NO^2H sur la pentaméthylène-diamine-1.5, **4**, 238 (*Demjanof, Dojarenko*).
- AMYLGLYCOL-1.5. Oxydat. catalyt., **3**, 758 (*Freundler, Maillard*). — Form. par act. de NO^2H sur la pentaméthylène-diamine-1.5, **4**, 238 (*Demjanof, Dojarenko*).
- AMYLGLYCOL (Iso-). [MÉTHYL-2-BUTYLGLYCOL-2.3]. Form. de la chlorhydrine-3 par act. de ClH^2MgBr sur l' α -chloropropionate d'éthyle, **3**, 559 (*Henry*).
- AMYLGLYCOL (Iso-). [ETHYL-2-PROPYLGLYCOL-1.2]. Form. de l'oxyde corresp. à part. de l'hydrate de l'oxophényl-*n*-diméthylmethylmorpholine-ammonium, **3**, 407 (*Fourneau*).
- AMYLHYDROXYLAMINE-2 (ETHYL-). Form. par cond. de $\text{C}^2\text{H}^2\text{NO}^2$ avec $\text{C}^2\text{H}^2\text{MgI}$, **4**, 1318 (*Bevad*).
- β -AMYLHYDROXYLAMINE (ISOPROPYL-iso-). Prép. par cond. de $i\text{-C}^3\text{H}^2\text{ZnI}$ avec $\text{C}^2\text{H}^2\text{NO}^2$; propr., bromh., chlorh., réduct., **4**, 1317 (*Bevad*).
- AMYLIDÈNE-ACÉTONE (Iso-). Act. de la semicarbazide. Semicarbazinosemicarbazone. Propr., **4**, 1229 (*Rupe, Hinterlach*).
- AMYLIQUE (Alc.). Catalyse par la braise, **3**, 851, 940 (*Lemoine*). — Réact. color. avec l'ald. *p*-oxybenzoïque, **3**, 1042 (*Fleig*). — Prép. du borate par act. de l'anh. disulfoborique, **3**, 1123 (*Pictet, Karl*). — Rech. dans les spiritueux, **1**, 59 (*Kreis*). — Prés. de l'eudésmate dans l'essence d'eucalyptus, **1**, 177 (*Smith*). — Conduct. des sol. dans HBr, **4**, 469 (*Archibald*). — Déc.
- catalyt. sous pression en prés. de Al_2O_3 , **4**, 847 (*Ipatief*). — Form. de l'acétate par cond. avec le cétène, **4**, 984 (*Wilsmore*). — Infl. sur l'énolisé, de l'éth. acétylacétique, **4**, 1043 (*Stobbe*). — Trihydrate, comb. avec l'ac. borique, **4**, 1284 (*Mueller, Abegg*).
- AMYLIQUE-2 (Alc.). Transf. en iodo-2-pentane, **4**, 221 (*Clarke*).
- AMYLIQUE-3 (Alc.). Prép. du dér. β -diéthylaminé à part. de la β -diéthylamino-diéthylcétone. Propr., chlorh. de l'éth. benzoïque et du phényluréthane, **3**, 546, 547 (*Blaise, Maire*).
- AMYLIQUE (Iso-) (Alc.). Dshydrat. catalyt. en prés. d'argile, **3**, 118 (*Bouvaault*). — Solub. des div. copals, **3**, 459 (*Coffignier*). — Cond. avec le benzoate de Na, **3**, 834, 945 (*Guerbet*). — Solub. des copals par add. de NO^2H , **3**, 1184 (*Livache*). — Comb. de MgBr^2 et MgI^2 avec l'acétate, le benzoate, **4**, 191, 192 (*Menschutkine*). — Equil. avec l'ac. butyrique, **4**, 293 (*Diels*). — Act. sur la tétrachloro-*o*-quinone, **4**, 787 (*Jackson, Mc Laurin*). — Form. de l'isovalérate par act. de l'isoamylate d'Al sur l'ald. isovalérique, **4**, 1123 (*Tichtchenko*). — Act. des hydracides, **4**, 1148 (*Norris*). — Form. par fermentat. du glucose au moyen du jus de levure, **4**, 1528 (*Pringsheim*). — Form. pendant la fermentat. alcool., **4**, 1523, 1530 (*Ehrlich*).
- AMYLIQUE (Iso-tert-) (Alc.). Form. par act. de NO^2H sur la triméthyl-2.2.2-éthylamine, **3**, 221 (*Henry*). — Cond. du dér. diméthylaminé avec l'éth. ou le chlorure phénylbromacétique, **3**, 406, 1142, 1143 (*Fourneau*). — Form. du dér. α -aminé par cond. de NH_3 avec l'oxyde de triméthyléthylène; propr., chlorplat., synth. par cond. de l'éth. α -aminopropionique avec ClH^2MgI , **3**, 1005, 1006 (*Krassousky*).
- AMYLIQUE (Iso-) (Alc.). [TRIMÉTHYL-ÉTHYLIQUE]. Form. de l'éth. isobutylique α -chloré par cond. de ClH^2MgBr avec l'oxyde d'isobutyle dichloré-1.2; propr., **3**, 559 (*Henry*). — Prép., oxydat., **4**, 775 (*Samer*). — Form. par cond. du formiate d'éthyle avec le dér. Mg du chlorure de butyle-tert., **4**, 1199 (*Favorsky*).
- AMYLOSE. Extract. de l'amidon. Propr., **3**, 1007 (*Gatin-Gruzewska*).
- ANAGYRINE. Prép., propr., **4**, 1647 (*Gestmann*).
- ANALYSE COLORIMÉTRIQUE. Emploi microchimique, **1**, 557 (*Emich, Bonau*). — Sensibilité colorimétri-

que de $\text{Cr}^3\text{O}^7\text{K}^2$, SO^4Cu et SO^4Cu ammoniacal, **4**, 831 (*Horn, Blake*).
ANALYSE DES GAZ. Nouv. azotomètre à Hg, **3**, 1111 (*Garcia*). — App. pour anal. des gaz, **4**, 735 (*Bone, Wheeler*). — Nouv. app., **4**, 1536 (*Ross, Leather*).
ANALYSE ÉLECTROLYTIQUE. Dos. de Sb dans la sol. des sulfosels, **4**, 283 (*Dormaar*). — Dispositif remplaçant l'électrode tournante, **4**, 383 (*Frary*). — Dos. électrol. des anions, **4**, 557 (*Hildebrand*). — Dos. de Cu en prés. de cyanures, **4**, 558 (*Flanigen*). — Dos. de div. métaux en prés. de SO^4H^2 avec cathode de Hg et anode rotative, **4**, 558 (*Kollock, Smith*). — Dos. de Cu, Ag, Pt, Pd, Rh avec anode rotative, **4**, 558 (*Langness*). — Dos. de Sn avec anode rotative, **4**, 559 (*Wilmer*). — Dos. de Ur et Mo avec anode rot., **4**, 559 (*Wherry, Smith*). — Emploi de Sn comme cathode pour le dos. de Zn, Cu, Ag, Cd, Ni, **4**, 612 (*Sherwood, Alleman*). — Emploi d'une cathode de Hg et d'une anode d'Ag, **4**, 781 (*Mc Cutcheon*). — Electrol. rapide sans électrodes rotatives par rotat. électro-magnét.; applic. au dos. de Zn, **4**, 832 (*Frary*). — Dos. de Pb à l'état de PbO^2 , infl. de div. éléments, **4**, 832 (*Vortmann*). — Relat. entre l'anal. électrol. et le dépôt galvanique de Cu, Ag, Au, Ni, Sn, Zn, **4**, 1110 (*Bancroft*). — Sép. de Ag et Cu, **4**, 1167 (*Gillett*). — Déterm. de petites qtlés de Cu, **4**, 1167 (*Free*). — Dos. électrol. de Bi, **4**, 1383 (*Metzger, Beans*).
ANALYSE MICROSCOPIQUE. Emploi des fibres textiles dans l'anal. microscop. des subst. inorg., **4**, 831 (*Emich*).
ANALYSE ORGANIQUE. Méthode rapide de dos. de C et H, **3**, 15 (*Breteau, Leroux*). — Dos. de N total, **3**, 43 (*Ronchèse*). — Dos. de C dans les terres, **3**, 75 (*Pouget, Chouchack*). — Applic. de la méthode rapide à la combust. des subst. halogénées, **3**, 182 (*Breteau, Leroux*). — Dos. de Cl et Br dans les comp. chlorobromés, **3**, 630 (*Baubigny*). — Anal. des mat. végétales, **3**, 1005 (*Albary*). — Dos. de S, **3**, 1005. — Dos. de P, **3**, 1104 (*Bay*). — Déterm. du quotient CO^2 : N pour les ac. aminés, **4**, 341 (*Siegfried*). — Combust. des mat. protéiques phosphorées, **4**, 342 (*Dennstedt*). — Dos. de l'alcoyle. Act. de HI sur les alcoyles fixés à l'azote, **4**, 559 (*Goldschmidt*). — Déterm. des OH au moyen de CH^3MgI , **4**, 613 (*Zere-*

witinof). — Caract. des α -oxy- α -amino-acides, **4**, 878 (*Herzog*). — Applic. de la méth. Carrase-Plancher, **4**, 957 (*Lenzi*). — Combust. en prés. d'amianté palladé, **4**, 957 (*Jacobson, Landescen*). — Déterm. quant. des groupes méthyléniques faiblement liés, **4**, 957 (*Votocek, Vesely*). — Méthode de combust. simplifiée, **4**, 1020 (*Baumer*). — Méthode simplifiée, emploi de Pd, **4**, 1020 (*Deunstedt*). — Déterm. de S et des halogènes, **4**, 1381 (*Parr*). — Dos. de Pb, Cu, Az. dans les sels org., **4**, 1384 (*Rinaldi, Simonis*). — Sur la réact. dite pyroliques, **4**, 1593 (*Goldsobel*).
ANALYSE QUALITATIVE. Anal. qual. des phosphates et autres sels en milieu acide, **3**, 622 (*Caron, Raquet*). — Syst. d'anal. qual. pour les éléments communs, **4**, 333 (*Noyes, Bray*). — Nouv. syst. pour le groupe de Al et Fe — Gl, Ur, Va, Ti, Zr, Tl, **4**, 1380 (*Noyes, Bray, Spencer*).
ANALYSE VOLUMÉTRIQUE. Prép. des sol. titrées d'ac. gazeux, **4**, 829 (*Acrée, Brunch*). — Emploi du trichlorure de titane, **4**, 1021 (*Knecht, Hibbert*).
ANÉTHOL. Synth. par cond. de l'ald. anisique avec MgIClH^2 , **3**, 305 (*Béhal, Tiffenau*). — Prés. dans l'essence de Magnolia Kobus D. C., **3**, 382 (*Charabot, Laloue*).
ANGÉLIQUE (Ac.). Réduct. électrol., **4**, 988 (*Fokine*).
ANILINE. Viscosité des mél. avec le m-crésol, **3**, 235, 237 (*Tsakalotos*). — Cond. avec l'éth. chloracétique, **3**, 370 (*Gault*). — Anilides des ac. α -méthyladipique et α -isopropyladipique, **3**, 451, 453 (*Bouveault, Lorquin*). — Solub. de div. copals, **3**, 459 (*Collignier*). — Fixat. sur la vinyléthylcétone. Cond. avec la β -chlorodiéthylcétone, la β -chloréthylpropylcétone, **3**, 659, 660, 662, 670. — Act. du chlorh. sur la β -phénylaminéthyl-éthylcétone, **3**, 665 (*Blaise, Majre*). — Chal. de neutralisat. par les ac. acétique, benzoïque, picrique, en sol. benzénique; picrate, **3**, 1012, 1019, 1021 (*Vignon, Evieux*). — Comb. avec les ac. mono et trichloracétique et trinitrobenzoïque en sol. benzénique, **3**, 1029 (*Vignon, Evieux*). — Réact. color. avec l'ald. *p*-diméthylaminobenzoïque, **3**, 1042 (*Fleig*). — Camphocarbonate, **3**, 1052 (*Minguin*). — Réact. color., rech. de l'atoxyle, **4**, 61 (*Cromer*). — Semiorthoxalates anilido-triéthyl. et triméthyl., **4**, 123 (*Lander*). — Cond. avec CH^3I , **4**, 123. — Cond. du dér. formyle avec CH^3O , **4**, 125, 129 (*Orloff*). —

Cond. avec l'acétone et CNH, **4**, 132 (*Mulder*). — Act. de l'ac. dithiobenzoïque, **4**, 136 (*Fromm, Schmoldt*). — Cond. du dér. thioacétylé avec l'oxalate d'éthyle et C^H³ONa, **4**, 137 (*Ruhemann*). — Cond. avec CS² et la phénylhydrazine, **4**, 161. — Cond. avec CS² et la pipéridine, l'hydrate de tétraméthylammonium, **4**, 162 (*Losanitsch*). — Act. sur le sel de pyridine de l'anh. oxymaléique. Phénylamides oxymaléique et oxysumarique, prép., propr. Phénylimide oxymaléique, **4**, 232, 233 (*Wohl*). — Act. sur le chlorure acéthydroxamique, **4**, 236 (*Wieland*). Anilide α -benzylcrotonique, **4**, 257 (*Fichter, Alber*). — Act. de la lumière sur le mél. avec la paralaldéhyde, **4**, 303 (*Ciamician, Silber*). — Act. de NH⁴Cl, **4**, 308. — Act. de NaOCl, form. transitoire de phénylchloramine, **4**, 309 (*Raschig*). — Act. sur l'azo-indazol, **4**, 327 (*Bamberger, Wildt*). — Form. de l'anilide du peroxyde de l'ac. glyoxime-dicarbonique à part. de l'isonitrosophényl-1-triazol-1.2.3-one-5. Anilide oxanilhydroxamique, **4**, 329 (*Dimroth, Taub*). — Act. sur l'oxyde du benzonitrile, **4**, 413 (*Wieland*). — Coeff. de dilat. des mél. avec le phénol, le nitrobenzène, le *m*-crésol, **4**, 468 (*Kreman, Ehrlich*). — Act. de P et HCl, **4**, 481 (*Weyl*). — Cond. avec le prune, la corréine, **4**, 594 (*Grandmougin, Bodmer*). — Act. sur la γ -bromopropylméthylcétone, **4**, 597 (*Markwalder*). — Partage des ac. entre l'aniline et div. bases, **4**, 643, 644 (*Goldschmidt*). — Comb. avec le bis-diazoanh. de la dioxy-3.6-quinone. Propr., **4**, 689 (*Henle*). — Cond. avec le chlorure de diazo-4-méthyl-5-phényl-1-pyrazolone-3, **4**, 719 (*Michaelis, Kotelmann*). — Cond. avec l'isosulfocyanate de diphenylcarbamyle, **4**, 779 (*Johnson, Mc Kee*). — Nitrat. des dér. acidylys, **4**, 780 (*Tingle, Blanck*). — Cond. avec la tétra-chloro-*o*-quinone, **4**, 784 (*Johnson, Mc Laurin*). — Prép. et propr. des dér. *p*-iodobenzoylé, dinitro-3.5-benzoylé, **4**, 788 (*Johnson, Meade*). — Prép. et propr. des aniles, mono et dianilides succiniques et *o*-phtaliques, **4**, 792 (*Tingle, Cram*). — Cond. avec l'éthylthio-2-éthoxy-5-chloro-6-pyrimidine, **4**, 817 (*Johnson, Mc Collum*). — Act. sur le dicarboxyaconitate de méthyle, **4**, 907 (*Ruhemann*). — Hydrol. des sels, **4**, 964 (*Denham*). — Cond. avec le cétène, **4**, 984 (*Wilsmore*). — Vit. de réact. de l'ac. acétique

sur div. anilines, **4**, 993 (*Menschutkin*). — Act. sur l'ac. dichloracétique, **4**, 993 (*Ostremisslensky*). — Anilides phénylacétylcyanacétique, phénylacétyl-éthylcyanacétique et β -éthoxy- α -cyano- γ -phénylcrotonique, **4**, 998 (*Smith, Thorpe*). — Infl. sur la multirotat. du nitrocampbre, **4**, 1096 (*Lowry, Magson*). — Infl. du chlorh. sur la vitesse d'inversion de la *l*-menthone, **4**, 1027 (*Tubandt*). — Anilides de l'ac. méssaconique et de ses éth. monométhyl. et éthyl., **4**, 1049 (*Drugman, Haas, Sieplein*). — Act. sur le chlorure de méssaconyle, **4**, 1049 (*Scharfenberg, Sieplein*). — Sel de l'ac. sulfoacétique, **4**, 1050 (*Holmberg*). — Anilide α et β et éth. méthyl. corresp., dianilide et anile de l'ac. phénylsuccinique, **4**, 1060 (*Anschütz, Hahn, Walter*). — Form. d'oxanilide et d'oxanilate d'Am à part. de l'acétylphénylhydroxy-oxamide, **4**, 1063 (*Schiff*). — Diazotat. en sol. acétique, **4**, 1133 (*Orlof*). — Act. sur les ac. *o* et *p*-benzoylbenzoïques, **4**, 1139 (*Meyer*). — Cond. avec l'ac. bromo-4-valérique, **4**, 1154 (*Emmert*). — Constit. de l'anilide du prune; anilide du bleu céleste B, **4**, 1155 (*Grammougin, Bodmer*). — Comb. avec les organo-Mg, **4**, 1209 (*Popof*). — Anilide dinitro-3.5-benzoïque, **4**, 1211 (*Curtius, Riedel*). — Anilide nitro-3-oxo-5-benzoïque, **4**, 1212 (*Curtius, Riedel*). — Anilide nitro-2-amino-4-benzoïque, **4**, 1213. — Form. par réduct. du nitrobenzène par l'aniline, **4**, 1213 (*Curtius, Bollenbach*). — Copul. avec la diazo-3-*o*-phtalhydrazide, **4**, 1214 (*Curtius, Hensch*). — Cond. avec l'alc. *o*-oxy-*m*-xylylique, **4**, 1222 (*Anselmino*). — Coeff. de partage entre le toluène et l'eau; infl. de div. électrolytes, **4**, 1284 (*Riedel*). — Fixat. sur l'ac. hémétique, **4**, 1358 (*Küster*). — Anilides naphtalène-dicarboniques 2.6 et 2.8, **4**, 1503 (*Kauffer Thien*). — Form. de l'ac. oxymaléique à part. du xanthoxalanile, **4**, 1519 (*Ruhemann*). — Infl. sur les propr. de la levure, **4**, 1529 (*Pringsheim*). — Comb. avec MgBr² et MgI², **4**, 1156 (*Menschutkin*). — Prép. et propr. des dér. éthyl- et propylxanthogénacétyls, **4**, 1615 (*Frerichs, Rentschler*). — (Azo-*S-S'*). Form. des dér. *n*-dinitro-2.4-phénylé et *n,n'*-bisdinitro-phénylé par cond. du chlorodinitrobenzène avec le *m*-diamino-azobenzène; propr., réduct., dér. *n*-amino-2-nitro-4-phénylé, **4**, 307 (*Brand*).

- (*Bromo-2*). Chlorurat., 4, 913 (*Reed, Orton*).
- (*Bromo-3*). Transf. en thiourée par CS^2 et H^2O^2 , 4, 315, 316 (*Braun, Beschke*). — Chlorurat., 4, 913 (*Reed, Orton*). — Act. de Mg, 4, 1017 (*Spencer, Stokes*).
- (*Bromo-4*). Transf. en thiourée par CS^2 et H^2O^2 , 4, 315, 316 (*Braun, Beschke*). — Destinée du dér. *n*-diméthylé dans l'org. animal, 4, 361 (*Hildebrandt*). — Form. du dér. acétylé à part. des *n*-chloro et *n*-bromacétanilide par HBr, 4, 781 (*Acree, Johnson*). — Cond. avec l'éth. lévulique et CNH, 4, 874 (*Weber*). — Chlorurat.; form. de dér. chlorodibromés et trichlorés. Cond. avec la dichloro-2.4-acétanilide *n*-chlorée, 4, 913 (*Reed, Orton*). — Monoanilide camphorique, 4, 1008 (*Wootton*). — Cond. avec le chloral, 4, 1132 (*Wheeler*).
- (*Bromo-2.4*) (*Di*). Chlorurat., 4, 913 (*Reed, Orton*).
- (*Bromo-2.6*) (*Di*). Chlorurat., 4, 913 (*Reed, Orton*).
- (*Bromo 2.4.6*) (*Tri*). Form. dans la chlorurat. de la dibromaniline-2.4., 4, 913 (*Reed, Orton*).
- (*Bromo-3-chloro-2*). Transposit. du dér. acétylé *n*-chloré, 4, 913 (*Reed, Orton*).
- (*Bromo-4-dichloro-2.6*). Prép., 4, 913 (*Reed, Orton*).
- (*Bromo-2-nitro-6*). Prép., diazotat., 3, 1049 (*Holleman, Emves*).
- (*Bromo-2.4-nitro-6*) (*Di*). Form. par act. de NH^2 sur le dibromo-1.3-dinitro-4.5-benzène; form. du dér. *n*-méthylé, 3, 608 (*Blanksma*).
- (*Bromo-2.6-nitro-4*) (*Di*). Transf. en dibromonitrobenzène, 3, 608 (*Blanksma*).
- (*Chloro-2*). Formes isom., 4, 6 (*Knevenagel*). — Transf. en thiourée par CS^2 et H^2O^2 , 4, 315, 316 (*Braun, Beschke*). — Act. de Mg, 4, 1017 (*Spencer, Stokes*). — Cond. avec le dibromopentane-1.5, 4, 1218 (*Scholtz, Wassermann*).
- (*Chloro-3*). Transf. en thiourée par CS^2 et H^2O^2 , 4, 315, 316 (*Braun, Beschke*). — Cond. du dér. acétylé avec le chlorure de chloracétyle et AlCl^3 , 4, 491 (*Kunckell, Richartz*).
- (*Chloro-4*). Transf. en thiourée par CS^2 et H^2O^2 , 4, 315, 316 (*Braun, Beschke*). — Form. par act. de P et HCl sur $\text{C}^6\text{H}^2\text{NO}^2$, 4, 481 (*Weyl*). — Form. du dér. acétylé à part. de la *n*-chloracétanilide par HCl, 4, 781 (*Acree, Johnson*). — Cond. avec l'éth. lévulique et CNH, 4, 874 (*Weber*). — Cond. avec le dibromopentane-1.5, 4, 1218 (*Scholtz, Wassermann*). — Cond. avec l'ac. méthazonique. Propr. du dér. nitroéthylidénique, 4, 1430 (*Meister*).
- (*Chloro-2.4*) (*Di*). Cond. du dér. acétylé-*n*-chloré avec la *p*-bromaniline, 4, 913, 914 (*Reed, Orton*).
- (*Chloro-2.4-nitro-6*) (*Di*). Prép. et propr. du dér. *n*-méthylé, 3, 608 (*Blanksma*).
- (*Iodo-2*). Cond. du dér. Mg du dér. *n*-diméthylé avec la diméthyl-*p*-aminobenzophénone, l'éth. benzoïque, 4, 1068, 1069 (*v. Baeyer, Diehl, Bentheim*). — Cond. du dér. Mg du dér. *n*-diméthylé avec le *p*-diméthylaminobenzoate de méthyle, 4, 1069 (*v. Baeyer, Bentheim*).
- (*Iodo-3*). Propr., act. de Cl. Dichlorure du dér. acétylé, 4, 859 (*Willgerodt, Wikander*).
- (*Iodo-4*). Transf. en thiourée par CS^2 et H^2O^2 , 4, 315, 316 (*Braun, Beschke*). — Prép. et propr. du dichlorure du dér. acétylé, 4, 859 (*Willgerodt, Naegeli*). — Act. de Cl, 4, 859 (*Willgerodt, Wikander*). — Act. de ClONa sur le dichlorure du dér. acétylé, 4, 861 (*Willgerodt, Heussner*). — Cond. avec l'éth. lévulique et CNH, 4, 874 (*Weber*).
- (*Iodo-2.4.6*) (*Tri*). Prop., transf. en chlorotriiodobenzène, 4, 780 (*Green*).
- (*Iodoso-3*). Prép. et propr. du dér. acétylé, 4, 859 (*Willgerodt, Wikander*).
- (*Iodoso-4*). Prép. et propr. du dér. acétylé, chromate, cond. avec la *p*-iodylo-acétanilide, le *p*-iodylotoluène, 4, 859, 860 (*Willgerodt, Naegeli*).
- (*Iodylo-4*). Prép. et propr. du dér. acétylé-*n*-chloré, 4, 861 (*Willgerodt, Heussner*). — Prép. et propr. du dér. acétylé; cond. avec la *p*-iodoso-acétanilide, 4, 859 (*Willgerodt, Naegeli*).
- (*Nitro-2*). Chal. de neutralisat. par l'ac. picrique en sol. benzénique, 3, 1028 (*Vignon, Evieux*). — Sulfonat., 3, 1048, 1849 (*Holleman, Emves*). — Réduct. électrol. du dér. acétylé, 4, 668 (*Brand, Stohr*). — Form. des dér. acidylés par nitrat. des acidylanilines, 4, 780 (*Tingle, Blank*). — Act. sur la *p*-nitroso-benzaldéhyde, 4, 781, 782 (*Alway, Gortner*). — Phényliat. en prés. d'iodure de Cu, 4, 913 (*Goldberg*). — Cond. avec le dibromopentane-1.5, 4, 1218 (*Scholtz, Wassermann*). — Réduct. par SnCl^2 , 4, 1319 (*Goldschmidt, Sunde*). — Réduct. par SnO^2NaH , 4, 1320 (*Goldschmidt, Eckardt*). — P^a de f. des mél. avec les dér. *m* et *p*, 4,

- 1321 (*Tingle, Røhler*). — Sels et dér. *n*-méthylé du dér. benzène-sulfonylé, 4, 1407 (*Opolski*). — Réact. color. avec les lignocelluloses, 4, 1533 (*Wheeler*). — Dér. trichloracétylé, réduct. en méthylbenzimidazol, 4, 1612 (*Spiegel*).
- (*Nitro-3*-). Chal. de neutralisat. par l'ac. picrique en sol. benzénique, 3, 1029 (*Vignon, Evieux*). — Form. par réduct. du *m*-dinitrobenzène par NaSH, 4, 242 (*Brand*). — Cond. avec le prune, la corréine, 4, 594 (*Grandmougin, Bodmer*). — Form. des dér. acidylys par nitrat. des acidylianilines. Form. des dér. *n*-mono et diméthylés par nitrat. des méthyl et diméthylanilines, 4, 780 (*Tingle, Blanck*). — Cond. avec l'ald. *p*-nitroso-benzoïque, 4, 782 (*Alway, Gortner*). — Cond. avec l'éthylthio-2-éthoxy-5-chloro-6-pyrimidine, 4, 817 (*Johnson, Mc Colum*). — Cond. avec la chloro-6-éthylthio-2-pyrimidine, 4, 819 (*Johnson, Johns, Heyl*). — Phénylation en prés. d'iodeure de Cu, 4, 913 (*Goldberg*). — Form. par réduct. du *m*-dinitrobenzène par l'hydrazine, 4, 1213 (*Curtius, Bollenbach*). — Cond. avec l'ac. chloracétique, dér. chloracétylé, 4, 1279 (*Deutsch*). — Réduct. par SnO^2NaH , 4, 1320 (*Goldschmiedt, Eckardt*). — P^e de f. des mél. avec les dér. *o* et *p*, 4, 1321 (*Tingle, Røhler*). — Sels et dér. *n*-méthylé du dér. benzène-sulfonylé, 4, 1407 (*Opolski*). — Réact. color. avec les lignocelluloses, 4, 1533 (*Wheeler*).
- (*Nitro-4*-). Réact. color. avec la lignocellulose, 4, 4 (*Grandmougin*). — Prép. du dér. formylé, cond. avec CH^3O , 4, 127 (*Orlof*). — Form. à part. de l'amide *p*-nitrobenzoïque, 4, 248 (*Weermann*). — Act. de NaOCl, 4, 308 (*Raschig*). — Cond. avec le prune, 4, 594 (*Grandmougin, Bodmer*). — Form. des dér. acidylys par nitrat. des acidylianilines. Form. des dér. mono et diméthylés par nitrat. des méthyl et diméthylanilines, 4, 780 (*Tingle, Blanck*). — Cond. avec la *p*-nitrosobenzaldéhyde, 4, 782 (*Alway, Gortner*). — Phénylat. en prés. de Cu, 4, 913 (*Goldberg*). — Cond. avec le dibromopentane-1.5, 4, 1218 (*Scholtz, Wassermann*). Réduct. par SnO^2NaH , 4, 1320 (*Goldschmiedt, Eckardt*). — P^e de f. des mél. avec les dér. *o* et *m*, 4, 1321 (*Tingle, Røhler*). — Sels et dér. *n*-méthylé du dér. benzène-sulfonylé, 4, 1407 (*Opolski*). — Réact. color. avec les nitrocelluloses, 4, 1533 (*Wheeler*).
- Dér. trichloracétylé, réduct., 4, 1612 (*Spiegel*).
- (*Nitro-2.4*-) (*Di*-). Réduct. par NaSH, 4, 242 (*Brand*). — Form. par act. de l'urée sur le dinitrophénol-1.2.4, 4, 597 (*Kym*).
- (*Nitro-2.4.6*-) (*Tri*-). Prép. du dér. benzène-sulfonylé, propr., sels, 4, 1407 (*Opolski*).
- (*Thio-2*-). Fabricat. industrielle du disulfure, 4, 1470 (*Rosenberg*).
- ANILINE (ACÉTYL-). Form. de l'oxime par act. de l'aniline sur le chlorure acéthydroxamique, 4, 236 (*Wieland*). — Solub. dans divers solvants, 4, 579 (*Seidell*). — Dos. dans les antinévralliques, 4, 614 (*Seidell*). — Nitrat., 4, 780 (*Tingle, Blanck*). — Transpos. du dér. *n*-chloré en acétylchloraniline par HCl et HBr, 4, 781 (*Acree, Johnson*). — Phénylation par $\text{C}^6\text{H}^5\text{Br}$ en prés. d'iodeure de Cu 4, 913 (*Goldberg*). — Form. par cond. de l'aniline avec le cétène, 4, 984 (*Wilsmore*). — Comb. avec MgBr^2 , 4, 1608 (*Menschutkin*). — Infl. sur les propr. de la levure, 4, 1529 (*Pringsheim*).
- ANILINE (BENZYL-). Prép. et propr. du dér. éthylxanthogénacétylé, 4, 1616 (*Frerichs, Reitschler*).
- ANILINE (BUTYLMÉTHYL-). Prép., propr., 4, 581 (*Froelich, Wedekind*).
- ANILINE (ETHYL-). Chal. de neutralisat. par l'ac. picrique en sol. benzénique. Picrate, 3, 1025 (*Vignon, Evieux*). — Act. du benzylate de Na sur les dér. acétylé et formylé, 4, 793 (*Higley*).
- ANILINE (ETHYL-) (*Di*-). Cond. avec l'oxalate d'éthyle et AlCl^3 , 3, 478 (*Guyot, Marcotte*). — Cond. avec le tétraméthylidamino et le diéthylamino - diméthylamino-*o*-benzoyldiphénylméthane, 3, 1181 (*Guyot, Pignat*). — Chal. d'add. à $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgI}$, 4, 463 (*Tschelintzeff*). — Cond. avec le pseudo-bromure du tétrachloro-*p*-crésol, 4, 675 (*Zincke, Hunke*). — Cond. avec l'acridone, 4, 939 (*Ullmann, Labhardt*).
- ANILINE (α -ETHYLENE-DI-1.1-). Cond. du dér. oxalylé avec les dér. organo-Mg, 4, 3 (*Tchongaf*).
- ANILINE (ISOPROPYL-). Form. par réduct. du nitrile phénylamino- α -isobutyrique, 4, 132 (*Mulder*).
- ANILINE (MÉTHYL-). Cond. avec l'éth. chloracétique, 3, 373 (*Gault*). — Cond. avec la vinylméthylcétone, 3, 661 (*Blaise, Maire*). — Chaleur de neutralisat. par l'ac. picrique en sol. benzénique; picrate, 3, 1024 (*Vignon, Evieux*). — Méthylanilide pyruvique, 4, 235 (*Wohl, Lips*). — Nitrat., 4, 780 (*Tingle, Blanck*). —

- Dér. dinitro-3.5-benzoylé, **4**, 788 (*Johnson, Meade*). — Dér. *n*-bromé acétylé, **4**, 1132 (*Acree, Johnson, Nirdlinger*). — Dér. trichloracétylé, **4**, 1612 (*Spiegel*). — Prép. et propr. du dér. éthylxanthogénacétylé, **4**, 1616 (*Frerichs, Reutschler*).
- ANILINE (MÉTHYL-) (Di-). Cond. avec div. éth. oxaliques et AlCl_3 , **3**, 477 (*Guyot, Marcotte*). — Prod. de cond. du dér. *p*-nitrosé avec la phényl-3-isoxazolone-5, **3**, 955 (*Wahl*). — Chaleur de neutralisat. par l'ac. picrique en sol. benzénique; picrate, **3**, 1024 (*Vignon, Evieux*). — Cond. avec le chlorure *p*-diméthylaminodiphénylméthane-carbonique-2; avec le tétraméthylidiamino-*o*-benzoyldiphénylméthane, **3**, 1180 (*Guyot, Pignet*). — Cond. du dér. *p*-nitrosé avec l'anthranol, l'anthramine, **4**, 20 (*Kauffer, Suchanek*). — Trichloracétate, picrate, cobalticyanure, chloroplat., du dér. *p*-nitrosé, **4**, 81 (*Pickard, Kenyon*). — Applic. au dos. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{Br}$ dans un mél. avec *o*- et *p*- $\text{C}^6\text{H}^4\text{Br-CH}_3$, **4**, 121 (*v. der Laan*). — Cond. avec l'ald. cyclohexane-carbonique, **4**, 169 (*Zélinisky, Gutt*). — Act. de l'ac. de Caro, **4**, 305 (*Bamberger, Rudolf*). — Destinée dans l'org. animal, **4**, 361 (*Hildebrandt*). — Chal. d'add. à $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgI}$, **4**, 463 (*Tschelinzof*). — Act. de HI , **4**, 559 (*Goldschmidt*). — Cond. du dér. *p*-nitrosé avec l'*o*-méthoxy et la diméthoxy-2.4-benzoylacétone, **4**, 686, 687. — Cond. avec le dicéto-hexane-2.4, **4**, 687 (*Sachs, Herold*). — Cond. avec le chlorure de diazo-4-phényl-1-méthyl-5-pyrazolone-3, **4**, 719 (*Michaelis, Kotelmann*). — Nitrat., **4**, 780 (*Tingle, Blanck*). — Prod. d'add. avec Br , **4**, 781 (*Jackson, Clarke*). — Cond. avec l'acridone, la dinitro-2.4-acridone, **4**, 939 (*Ulmann, Labhardt*). — Cond. avec le tétraméthylidiamino-3.4'-diphénylcarbinol, **4**, 1069 (*v. Baeyer, Bentheim*). — Cond. du dér. *p*-nitrosé avec l'ac. dibromogallique, **4**, 1155 (*Grandmougin, Bodmer*). — Cond. avec l'anilide cinnamique, **4**, 1418 (*Fecht*). — Comb. du dér. nitrosé-4 avec BiCl_3 , **4**, 1613 (*Vanino, Hartl*).
- ANILINE (PROPYL-2-). Prép. du dér. γ -chloré-*n*-benzoylé à part. de la tétrahydroquinoléine. Transf. en dér. γ -iodé, propr., cond. avec l'éth. malonique, CNK, **4**, 661 (*v. Braun*).
- ANILINE SULFONIQUE-3 (Ac.). Cond. avec l'ac. oxynaphtoïque-2.3 en prés. de SO^2NaH , **4**, 593 (*Bucherer, Seyde*). — Infl. sur l'activité de la levure, **4**, 1529 (*Pringsheim*).
- ANILINE-SULFONIQUE-4 (Ac.). Cond. avec l'ac. oxynaphtoïque-2.3 en prés. de SO^2NaH , 593 (*Bucherer, Seyde*). — Infl. sur l'activité de la levure, **4**, 1529 (*Pringsheim*).
- o*-ANISIDINE. Cond. avec CH^2O , **4**, 121 (*Orlof*). — Transf. en thiourée par CS^2 et H^2O^2 , **4**, 315, 316 (*Braun, Beschke*). — Cond. avec le chloral, **4**, 1132 (*Wheeler*). — Cond. avec le dibromopentane-1.5, **4**, 1218 (*Scholtz, Wassermann*). — Prép. et propr. du dér. éthylxanthogénacétylé, **4**, 1616 (*Frerichs, Reutschler*).
- (Nitro-3.5-) (Di-). Diazolat., **4**, 914 (*Meldola, Hay*).
- m*-ANISIDINE (Nitro-5-). Transf. en éth. méthyl. de la nitro-5-résorcine, **3**, 796 (*Blanksma*).
- p*-ANISIDINE. Dér. formylé, cond. avec CH^2O , **4**, 127 (*Orlof*). — Form. de la *p*-anisidide pyruvique à part. de la monoxime de l'anisoyle-acétylé, **4**, 243 (*Borsche*). — Transf. en thiourée par CS^2 et H^2O^2 , **4**, 315, 316 (*Braun, Beschke*). — Dér. formylé, *n*-méthylé, *n*-benzylé, *n*-méthylallylé, *n*-méthylbenzylé, **4**, 580 (*Froelich, Wedekind*). — Cond. avec l'éthylthio-2-éthoxy-5-chloro-6-pyrimidine, **4**, 817 (*Johnson, McCollum*). — Cond. avec la chloro-6-éthylthio-2-pyrimidine, **4**, 819 (*Johnson, Johns, Hevl*). — Cond. avec le chloral, **4**, 1132 (*Wheeler*). — Cond. avec le dibromopentane-1.5, **4**, 1218 (*Scholtz, Wassermann*). — Cond. avec l'ac. phthalique, **4**, 1624 (*Kauffer, Borel*).
- (Nitro-3.5-) (Di-). Diazolat., **4**, 914 (*Meldola, Hay*).
- p*-ANISIDINE (BENZYLIDÈNE-). Phénomène d'anisotropie à l'état liq. chez le dér. *p*-méthoxylé, **4**, 1292 (*Forlaender*).
- ANISOL. Chal. d'add. à $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgI}$, **4**, 463 (*Tschelinzof*).
- (Amino-3 nitro-5-). Transf. en dér. chloré-3-nitré-5, **3**, 796 (*Blanksma*).
- (Azo-4.4-). Prép. à part. de l'azophénol, propr., **4**, 583 (*Willottetter, Benz*).
- (Azoxy-2-). Propr., **4**, 1537 (*Rotarsky*).
- (Azoxy-3-). Propr., **4**, 1537 (*Rotarsky*).
- (Azoxy-4-). Propr., **4**, 1537 (*Rotarsky*). — Nature des méls. avec le *p*-azoxyphénétol, **4**, 1537 (*Rotinsiatse, Rotarsky*).
- (Bromo-3.5-) (Di-). Prép., propr., **3**, 796 (*Blanksma*).
- (Bromo-3-nitro-5-). Prép., propr., déméthylat., **3**, 796 (*Blanksma*).
- (Bromo-3.5-trinitro-) (Di-). Prép., propr., **3**, 797 (*Blanksma*).

- (Chloro-3.5- (Di-). Prép., propr., **3**, 796 (*Blanksma*).
- (Chloro-3-nitro-5-). Prép., propr., déméthylat., **3**, 796 (*Blanksma*).
- (Chloro-3.5-trinitro- (Di-). Prép., propr., **3**, 797 (*Blanksma*).
- ANISOL (ALLYL-4-). Prép., propr. physiques., isomérisat., **3**, 311, 312, 313 (*Béhal, Tiffeneau*).
- ANISOL (ISOPROPYL-4-). Prép., propr., **3**, 316. — Prép. à part. du pseudoallylanisol, propr., **3**, 317, 318 (*Béhal, Tiffeneau*).
- ANISOL (PROPÉNYL-4-). Prép., propr. physiques., isomérisat., **3**, 311, 312, 313 (*Béhal, Tiffeneau*).
- ANISOL (PSEUDOALLYL-2-). Prép. par méthylat. du pseudoallyphénol et par cond. de l'o-méthoxybenzoate de méthyle avec $MgICH^2$. Propr., réduct., **3**, 315, 316 (*Béhal, Tiffeneau*).
- ANISOL (PSEUDOALLYL-3-). Prép. par cond. de l'éth. méthoxy-3-benzoïque avec $MgICH^2$. Propr., réduct., oxydat., act. de $HgO + I$, **3**, 316, 317 (*Béhal, Tiffeneau*).
- ANISOL (PSEUDOALLYL-4-). Prép., propr. physiques., isomérisat., **3**, 311, 312, 313. — Prép. par cond. de l'éth. anisique avec $MgICH^2$. Propr., réduct., oxydat. Prép. et propr. de l'iohydride corresp., transf. en ald. p-méthoxyhydratropique et en p-méthoxybenzylphénylécétone, **3**, 317, 318, 319, 320 (*Béhal, Tiffeneau*).
- ANISOLINE BB. Examen ultramicroscopique des sol., **3**, 1091 (*Péclat-Jolivet, Wild*).
- ANISYLACÉTONE. Voy. BENZYLACÉTONE (Méthyl-4-).
- ANISYLIDÈNE-ACÉTONE. Voy. BENZYLIDÈNE-ACÉTONE.
- ANISOYLE-ACÉTYLE. Voy. BENZOYLE-ACÉTYLE (dér. méthoxylé-4-).
- ANOL. Voy. PHÉNOL (PROPÉNYL-4-).
- ANTHRACÈNE. Form. du picrate en sol. aq. acide, **3**, 884, 992 (*Sisley*). — Act. de l'anh. sulfonitrique, **3**, 1118 (*Pictet, Karl*). — Form. à part. du phlobaphène, **4**, 921 (*Nierenstein*). — Act. de O^2 , **4**, 1385 (*Molinari*). — (Amino-9-). Cond. avec les chlorures de diazobenzène, de p-nitrodiazobenzène, la nitrosodiméthylaniline, **4**, 20 (*Kaufler, Suchanek*).
- ANTHRACÈNE (HYDRO-) (DI-) (PHÉNYL-9-). Prép. et propr. du dér. tétraméthyl-diaminé-2.13, **3**, 1180 (*Guyot, Pignet*).
- — (PHÉNYL-9.9-) (DI-). Prép. et propr. du dér. hexaméthyltriaminé-2.13.13', **3**, 1181 (*Guyot, Pignet*).
- ANTHRACÈNE (MÉTHYL-1.6-) (DI-). Propr., du mél. avec le dér. 2.7. Form. de ce mél. dans div. réact., **3**, 524, 525. — Form. par act. de CH^2Cl^2 , $CHCl^2$, $C^2H^2Br^2$, sur le toluène et $AlCl^3$, **3**, 1050 (*Lavaux*).
- ANTHRACÈNE (MÉTHYL-2.7-) (DI-). Propr. du mél. avec le dér. 1.6. Form. de ce mél. dans div. réact., **3**, 524, 525. — Form. par act. de CH^2Cl^2 , $CHCl^2$, $C^2H^2Br^2$ sur le toluène et $AlCl^3$, **3**, 1050 (*Lavaux*).
- ANTHRACÈNE (PHÉNYL-9-). Prép. et propr. du dér. tétraméthyl-diaminé-2.13, **3**, 1180 (*Guyot, Pignet*).
- ANTHRACÈNE-DISULFONIQUE (AC-). Act. du dér. dichloré sur le pouv. fermentatif de la levûre, **4**, 1375 (v. *Tappeiner*).
- ANTHRAGALLOL. Acétate de l'éth. diméthyl-, méthylat., dér. triméthylé. Constit. des éth. diméthyl. A et B, **4**, 1070 (*Perkin*).
- ANTHRAMINE. Voy. ANTHRACÈNE (Amino-9-).
- ANTHRANE (BENZYL-9.10-) (DI-). Propr. du dér. α,α' -dibromé. Transf. en acétate et diacétate, dibenzoate, dinitrate. Act. de la chaleur, de la phénylhydrazine. Dér. α,α' -diéthoxylé, diphenylaminé, propr., **4**, 699, 700 (*Lippmann, Fritsch*).
- ANTHRANILE. Interprétat. de la form. par act. de C^2H^2COCl sur l'ac. anthranilique en prés. de pyridine, **4**, 54 (*Heller*). — Form. à part. du prod. de réduct. de l'ald. o-nitrobenzoïque, **4**, 304 (*Bamberger*). — Prép. des dér. acétylé, nitré-4 et 6, etc.; act. de NH^2 et des amines, transf. en quinoxalines, **4**, 519, 520 (*Bogert, Sell*). — Form. du dér. diacétylé à part. de l'ac. diamino-2.5-téréphthalique. Cond. avec les amines primaires, **4**, 520 (*Bogert, Nelson*).
- ANTHRANILE-CARBONIQUE-4 (AC-). Dér. acétylé, **4**, 325 (*Wiggin, Sinclair*).
- ANTHRANILE-CARBONIQUE-5 (AC-). Dér. acétylé, **4**, 325 (*Wiggin, Sinclair*).
- ANTHRANOL. Comb. avec le diazobenzène, le p-nitrodiazobenzène, la nitrosodiméthylaniline, **4**, 19, 20 (*Kaufler, Suchanek*).
- ANTHRANOL (BENZÈNE-AZO-). Form. par cond. du chlorure de diazobenzène avec l'anthranol. Propr., ident. avec la phénylhydrazone de l'anthraquinone. Prép. et propr. du dér. nitré-4, **4**, 19, 20 (*Kaufler, Suchanek*).
- ANTHRANOL (OX-). Form. du dér. dioxy par réduction de la quinzarine, **4**, 1225 (*Grandmougin*).
- ANTHRANOYLAMINO-O-BENZOÏQUE (AC-). Prép., propr., éth. méthyl-, dér. o-nitrobenzoylé. Act. de NO^2H , **4**, 788, 789 (*Meyer*).

- Voy. aussi à BENZOÏQUE (Amino-2-) (Ac.).
- ANTHRANOYLAMINO-O-BENZOÏQUE (Di-) (Ac.). Prép., propr., dér. o-nitrobenzoylé, réduct. Act. de NO^2H , 4, 789 (Meyer).
- ANTHRANOYLAMINO-O-BENZOÏQUE (Tri-) (Ac.). Prép., propr., 4, 789 (Meyer).
- ANTHRAQUINONANTHRAHYDROQUINONE-AZINE (n-HYDRO-) (Di-). Identité du dér. disodé avec l'indanthrène S. Dér. dibenzoylé, 4, 38 (Scholl, Steinkopf, Kabacznik).
- ANTHRAQUINONE. Form. de la phénylhydrazine par cond. du diazobenzène avec l'anthranol. Form. du diméthylaminoanile par cond. de la nitrosodiméthylaniline avec l'anthranol. Prop., 4, 19, 20 (Kaufler, Suchanek). — Act. de l'ozone, 4, 1365 (Molinari).
- (Amino-1-). Act. du p-dibromobenzène. Prép. et propr. du dér. n-bromophénylé et de la p-phénylène-bis-amino-anthraquinone, 4, 497. — Prép. du dér. n-diphénylé par cond. de l'iodo-1-anthraquinone avec la diphenylamine. Prop., 4, 498 (Laube).
- (Amino-2-). Act. du p-dibromobenzène. Prop. du dér. n-bromophénylé et de la p-phénylène-bis-amino-anthraquinone, 4, 498 (Laube).
- (Amino-2.6-) (Di-). Form. à part. de l'ac. anthraquinone-disulfonique-2.6, 4, 701 (Kaufler).
- (Iodo-1-). Prép. à part. du dér. aminé-1, cond. avec le carbazol et la diphenylamine, 4, 498 (Laube).
- (Méthoxy-1-). Prép., propr., 4, 703 (Graebe, Bernhard).
- (Méthoxy-2-). Prép., propr., 4, 703 (Graebe, Bernhard).
- (Méthoxy-2-oxy-1-). Form. à part. de l'éth. diméthyl. de l'alizarine, 4, 702 (Graebe, Thode).
- (Oxy-2-). Méthylat., 4, 703 (Graebe, Bernhard).
- (Oxy-3-). Eth. méthyl., 4, 1071 (Perkin).
- (Oxy-1.2-) (Di-). Voy. ALIZARINE.
- (Oxy-1.2.4-) (Tri-). Voy. PURPURINE.
- (Oxy-1.2.5-) (Tri-). Voy. ANTHRUFINE (Oxy-).
- (Oxy-1.2.6-) (Tri-). Voy. PURPURINE (FLAVO-).
- (Oxy-1.2.7-) (Tri-). Voy. PURPURINE (ANTHRA-).
- (Oxy-1.2.8-) (Tri-). Voy. CHRYSAZINE (Oxy-).
- ANTHRAQUINONE (ERYTHROXY-). Transf. en méthoxy-1-anthraquinone, 4, 703 (Graebe, Bernhard).
- ANTHRAQUINONE (MÉTHYL-1-). Prép. et propr. des dér. méthoxy-2, oxy-2,

- méthoxy-4, oxy-7-méthoxy-4, 4, 932 (Bentley, Gardner, Weizmann).
- ANTHRAQUINONE (MÉTHYL-2-). Prép. des dér. oxy-1, oxy-4, dioxy-4, à part. des ac. toluylbenzoïques; corresp., 4, 932 (Bentley, Gardner, Weizmann). — Prés. d'un dér. oxy-méthoxylé dans le morinda laetiflora. Transf. en dér. diméthoxy-2.3, 4, 1009 (Barrowcliff, Tutin).
- ANTHRAQUINONE (MÉTHYL-1.3-). Dér. Prép. des dér. oxy-4, méthoxy-4 et dioxy-4.6 à part. des ac. m-xyloly-1.3.5-benzoïque-2' corresp.: propr., 4, 932 (Bentley, Gardner, Weizmann).
- ANTHRAQUINONE-AZINE-4.4'. Prép. à part. de l'indanthrène. Prép. et propr. des dér. chloré-4, bromé-4, du dibromure-3.4 et de son bromhydrate, 4, 1250 (Scholl, Berblinger, Mansfeld). — Prép. et propr. des dér. nitrodinitrosotrihydroxylé, t-trinitrotétrahydroxylé et tétrammonotétrahydroxylé, 4, 1251 (Scholl, Mansfeld).
- ANTHRAQUINONE - DISULFONIQUE - 2.6 (Ac.). Act. de NH^2 , 4, 701 (Kaufler).
- ANTHRAQUINONE - DISULFONIQUE - 2.7 (Ac.). Act. de NH^2 , 4, 701 (Kaufler).
- ANTHRAQUINONE-IMIDE. Form. de l'hydrazone et de la p-nitrohydrazone par cond. de l'anthramine avec le diazobenzène et le p-nitrodiazobenzène. Prop. Form. du diméthylaminoanile par cond. de l'anthramine avec la nitrosodiméthylaniline. Prop., 4, 20 (Kaufler, Suchanek).
- ANTHRAQUINONE-SULFONIQUE-7 (Ac.). Form. du dér. aminé-2 par act. de NH^2 sur l'ac. anthraquinone-disulfonique-2.7, 4, 701 (Kaufler).
- ANTHRAQUINONYL-2-CARBAZOL. Prép. par cond. du carbazol avec l'anthraquinone iodée-1; propr., 4, 498 (Laube).
- ANTHRAQUINONYL-p-PHÉNYLÈNE-DIAMINE-1.1' (Di-). Prép. par cond. du dibromobenzène-1.4 avec l'amine-1-anthraquinone; propr., 4, 498 (Laube).
- ANTHRAQUINONYL-p-PHÉNYLÈNE-DIAMINE-2.2' (Di-). Prép. par cond. du p-dibromobenzène avec l'amine-2-anthraquinone. Prop., 4, 498 (Laube).
- ANTHRARUFINE. Transf. en oxyanthrurufine, 4, 702 (Graebe, Thode).
- (Oxy-). Prép. à part. de l'anthrurufine. Prop., triacétate, éth. méthyl.-2; réduct.; constit., 4, 701, 702, 703 (Graebe, Thode).
- ANTHRASOLINE. Composition, 4, 157 (Flury).
- ANTHRAZINE (HYDRO-1.2.1'.2'-) (n-Di-). Prép. par réduct. de l'indanthrène. Prop., sulfate, picrate, dér. penta-

nitrotétrahydroxylé, octobromé, 4, 1161 (*Scholl, Berblinger, Kunzel*).
ANTHRONE (*Ethoxy-1.2*) (*Di*). Prép. à part. de la désoxylizarine. Propr., 4, 701, 702 (*Graebe, Thode*).
 — (*Méthoxy-1*). Propr., transf. en méthoxanthraquinone, 4, 703 (*Graebe, Bernhard*).
 — (*Méthoxy-1.2*) (*Di*). Prép. à part. de la désoxylizarine. Propr., oxydat., 4, 702 (*Graebe, Thode*).
 — (*Méthoxy-1.2.6*) (*Tri*). Oxydat., 4, 702 (*Graebe, Thode*).
 — (*Méthoxy-1.2.7*) (*Tri*). Transf. en triméthylanthrapurpurine, 4, 703 (*Graebe, Bernhard*).
 — (*Oxy-1.2.5*) (*Tri*). Prép. à part. de l'oxanthrarufine. Propr., 4, 703 (*Graebe, Thode*).
ANTILASE. Nouv. sérum, 4, 1598 (*Flury*).
ANTIMOINE. Rech. et dos. de traces de Zn en prés. de Sb, 3, 114 (*Bertrand, Javillier*). — Comb. de SbI^3 avec S, 3, 404 (*Auger*). — Catalyse des alc. prim. par l'oxyde, 3, 802 (*Sabatier, Mailhe*). — Comb. du sélénure avec celui d'Ag, 3, 1178 (*Pélabon*). — Alliages Ni-Sb. Antimoniures $SbNi$, $NiSb$, 4, 93, 94 (*Kournakof, Podkopaief*). — Alliages Sb-As, 4, 95 (*Gemthoujny*). — Propr. thermoélectr. des alliages Cu-Sb et Sb-Bi, 4, 96 (*Toutourine*). — Dos. électrol. dans les sol. des sulfosels, 4, 283 (*Dormaar*). — Sép. de Pb, Cu, Cd, Ag, 4, 287 (*Jannasch, Heimann*). — Sulfates doubles de Ga, Sr, Ag, Ba, 4, 297 (*Kühf*). — Dos. de Hg en prés. de Sb, 4, 336 (*Kolb, Feldhofen*). — Dos. dans les alliages, 4, 336 (*Low*). — Comb. du sulfure avec le sulfure thalleux, 4, 567 (*Hawley*). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, 4, 731 (*Mc Cutcheon*). — Comb. avec les métaux, 4, 737 (*Tammann*). — Ebullioscopie des chlorures dans CO_2 , 4, 750 (*Beckmann*). — Alliages Sb-Mn, Sb-Cr, Sb-Sn, Sb-Si, 4, 765, 766 (*Williams*). — Auto-réduct. de Sb^3O^3 dans le vide cathodique. Pt d'éb. de Sb^2S^3 dans ce vide, 4, 767, 768 (*Damm, Krafft*). — Cryoscopie de SbI^3 et SnI^4 dans $SbCl^3$, 4, 771 (*Beckmann*). — Sensibilité de div. réactions, 4, 831 (*Emich*). — Alliages Sb-Zn, 4, 836 (*Gemthoujny*). — Alliages Sc-Fe. Propr. de Sb^3Fe , 4, 977 (*Kournakof, Konstantinof*). — Alliages Co-Sb, 4, 977 (*Podkopaief*). — Act. des nitrates de Ag et Hg sur Sb^3O^3 , 4, 979 (*Biltz, Zimmermann*). — Chal. de form. de SbH^3 , 4, 1033 (*Stock, Wrede*). — Dens. de vap., 4, 1172

(*Wartenberg*). — All. Sn-Sb, Sb-Ni, 4, 1174 (*Pouchine*). — Alliages Pb-Sb, 4, 1197 (*Gontermann*). — Act. des sulfoantimoniate et sulfoantimonite de Na sur le chloracétate de Na. Act. de $SbCl^3$ sur l'ac. thiosacétique, 4, 1307 (*Holmberg*). — Ac. antimonotartriques, pouv. rot., 4, 1398 (*Grossmann*). — Act. de $SbCl^3$ sur Te et TeO^3 , 4, 1301 (*Lenher*). — Déc. de SbH^3 , 4, 1396, 1397 (*Stock, Gomolka, Heynemann*); 4, 1397 (*Stock, Bodenstern*). — Dos. à l'état de sulfure, 4, 1532 (*Youtz*).
ANTIPIRYNE. Prép. et propr. du phosphate et de l'arséniate, 3, 388 (*Aubouy*). — Comb. avec HgO . Propr., act. de C^3H^4 , CH^3 , 3, 562, 563 (*Eury*). — Réact. color. avec l'huile de Sésame et HCl , 3, 987. — Réact. color. avec l'ald. *p*-oxybenzoïque, la vanilline, 3, 1042 (*Flieg*).
 — (*Nitroso*). Cond. avec le cyanure de *p*-nitrobenzyle, 4, 601 (*Sachs, Asleben*).
ANTIPIRYNE (*Bis*). Prép., propr., dér., 4, 1093 (*Michaelis, Rademacher, Schmiedekampf*).
ANTIPIRYNE (*ETHYL*). Form. de l'iodomercure par éthylation de la mercure-antipyrine. Propr., iodh., 3, 563 (*Eury*).
ANTIPIRYNE (*Iso*). Prép., propr., constit., 4, 1065 (*Michaelis*). — Prép., propr., sels et dér. div. du dér. aminé, 4, 1059 (*Wrede*).
ANTIPIRYLAMINE (*Di*). Form. par réduct. des chlorométhylates d'ac. rubazonique et isorubazonique, 4, 1090 (*Wrede*).
ANTHRHEUMOL. Composition, 4, 1598 (*Flury*).
APPAREILS. B. M. à chauffage élect., 3, 55 (*Rous*). — Modif. de l'app. Deville, 3, 186, 890 (*Grignard*). — Nouv. dispositif d'obus calorim., 3, 188 (*Rengade*). — App. pour puiser les gaz et faire des mél. en proportions connues, 3, 223, 564 (*Meunier*). — Dispositif pour fractionner sous pression réduite, 3, 402, 411 (*Delépine*). — App. à dist. dans le vide, 3, 479 (*Vigreux*). — App. pour la product. des spectres d'élin-celle en sol., 3, 520 (*de Gramont*). — Support pour mesures cryoscopiques, 3, 613 (*Lespicau*). — App. à purifier ou à absorber les gaz, 3, 758 (*Billy*). — Dispositif pour fract. sous pression réduite, 3, 763 (*Steinkopf*). — Réfrigérants aspirateurs, 3, 850, 855, 858 (*Vigreux*). — Four à chalumeau de laboratoire, 3, 854 (*Verneuil*). — Four élect. à arc de laboratoire, 3, 1005 (*Clerc, Minef*).

— Nouv. azotomètre à mercure, **3**, 111 (*Garcia*). — Manostat, **4**, 144 (*Lash Miller*). — Modif. au picnomètre de Gink, **4**, 144 (*Itakou-sine*). — App. pour détermin. l'hydrolyse de div. subst., **4**, 199, 200 (*Naumann, Muller*). — Bain d'air et plaques chaudes, **4**, 383 (*Campbell*). — Manomètre avec jauge, **4**, 383 (*Reiff*). — App. pour anal. électrol., **4**, 383 (*Frery*). — App. à distillat. pour Kjeldahl, **4**, 384 (*Schmidt*). — Thermostat, **4**, 384 (*Poda*). — Régulateur pour avoir un courant et avec tension variable, **4**, 384 (*Sackur*). — Pompe à vide, **4**, 384 (*Christ et Co*). — App. pour mesurer la pression critique des sol., **4**, 399 (*Centnerzwer, Pakalnet*). — Nouv. app., **4**, 639 (*Iehn*). — App. de cours. App. à doser CO_2 , **4**, 640 (*Teclu*). — App. agitateur, **4**, 640 (*Camp*). — App. pour évap. de liq., **4**, 640 (*Sand*). — App. pour polissage de métaux, **4**, 640 (*Zimmerschied*). — Générateur de gaz portatif, **4**, 640 (*Browne, Brown*). — Contrôle des app. de mesures en volume, **4**, 735 (*Schlæsser*). — Four à résist. de Pt, **4**, 735 (*Tucker*). — Générateur de gaz à pression C^2 , **4**, 735 (*Browne, Brown*). — App. à anal. de gaz pour essais commerciaux et industriels, **4**, 735 (*Bone, Wheeler*). — Filtres en pierre, **4**, 736 (*Wentzki*). — Régulateur de vide automatique, **4**, 736 (*Andrews*). — App. pour la détermin. des poids moléc., **4**, 748 (*Blackmann*). — Modif. de l'app. de Meyer à dens. de vap., **4**, 873 (*Patterson*). — App. pour détermin. la solub. des liq., **4**, 880 (*Veimann*). — App. à extract. de graisses, **4**, 880 (*Fraps*). App. à extract., **4**, 880 (*Zanetti*). — Chronographe perfectionné, **4**, 880 (*Mond, Wildermann*). — Photomètre, **4**, 880 (*Evans*). — App. réfractaire en argile + MgO , **4**, 959 (*Heinecke*). — Rech. sur les exhausteurs D. T. S., **4**, 959 (*Schulze-Pillot*). — Histoire de l'invention du réfrig. de Liebig, **4**, 1103. — App. historiques du musée de Munich, **4**, 1104 (*Speter*). — Brûleurs pour anal. spectrale, **4**, 1104 (*Thorner*). — Remplacement des robinets par des matières poreuses pour les gaz, **4**, 1104 (*Stock*). — Soufflerie à jet d'eau, **4**, 1104 (*Revington, Rankin*). — Exsiccateur pour gaz, **4**, 1104 (*Kousnetsoff*). — Table de démonstration avec tirage en dessous, **4**, 1536 (*Dudley*). — Instrument pour réduct. de vol. gazeux, **4**, 1536 (*Davis*). — Etalonnage des

instruments de mesure pour anal., **4**, 1536 (*Schlæsser*). — Réfrigérant, **4**, 1536 (*Morkel*). — Modif. à la pipette de Hempel, **4**, 1536 (*Studel*). — Générateur de vap. chauffé au gaz, **4**, 1536 (*Lester*). — App. pour anal. des gaz, **4**, 1536 (*Hoss, Leather*). — App. pour distiller les ac. aminés dans le vide de la pompe de Geryk, **4**, 1577 (*Levenne, v. Slyke*). — App. pour le dos. automat. de CO_2 , **4**, 1663 (*Keane, Burrows*). — Nouv. colorimètre, **4**, 1633 (*Steiger*). — Régulat. de pression de gaz, **4**, 1664 (*Johnson, Buch*). — Lampes spectrales, **4**, 1664 (*Beckmann*). — App. spectroscopique modifié, **4**, 1664 (*Baxter*). — App. pour observat. comparatives des phénomènes de fluorescence, **4**, 1664 (*Ley, Gorke*).

ARABINOSE. Form. à part. du gluconate mercurique, **3**, 228, 431 (*Guerbet*). — Act. sur les liq. eupropastiques, **3**, 975, 978 (*Pieracris*). — Réact. color. avec l'huile de sésame, **3**, 992 (*Feig*). — Act. de ZnO ammoniacal, **4**, 57 (*Inouye*). — Comb. avec la guanidine, propr., **4**, 113 (*Morrell, Bellars*). — Stabilité du comp. bisulfite, **4**, 330 (*Kerpi*). — Infl. sur la solub. de N et H dans H_2O , **4**, 1301 (*Hufner*). — Form. par électrol. de l'ac. gluconique, **4**, 1312 (*Neuberg*). — Form. par hydrol. de l'extract du thé de Java et par hydrol. des semences et de l'écorce de cacao, **4**, 1531 (*Maurenbrecher, Tollens*).

ARABONIQUE (Ac.). Transf. en l'érythrose par électrol., **4**, 1312 (*Neuberg*).

ARACHIQUE (Ac.). Form. de l'éth. par alcoolise de l'huile de lin, **3**, 1007 (*Haller*). — Exist. du glycéride dans l'huile de navette, **4**, 774 (*Fanto, Stritar*). — Prés. dans le micromeria chamissonis, **4**, 1153 (*Power, Salway*).

ARBUTINE. Pou. rot. et hydrol., **3**, 1182 (*Bourquelot, Hérissey*).

ARBUTINE (BENZYL-). Prép., propr., hydrol., **3**, 1182 (*Bourquelot, Hérissey*).

ARBUTINE (MÉTHYL-). Prép., propr., hydrol., **3**, 1182 (*Bourquelot, Hérissey*).

ARÉCAÏDINE. Constit., **4**, 1248 (*Meyer*).

ARÉCOLINE. Constit., **4**, 1248 (*Meyer*).

ARÉNE. Hydrol., **4**, 622 (*Abderhalden, Hæmælinen*).

ARGENT. Rech. et dos. de traces de Zn en prés. de Ag, **3**, 114 (*Bertrand, Javillier*). — Oxyiodure double d'Al, **3**, 220 (*Duboin*). — Infl. de Ag_2O sur la comb. de N et H, **3**, 521

(*Wolterbeck*). — Act. sur NaOCl , **3**, 537 (*Brochelt*). — Form. d'Ag fulminant à part. des sol. ammoniacales d'Ag²O, **3**, 618 (*Matignon*). — Sép. du chlorure de l'iodure, **3**, 629, 1005 (*Baubigny*). — Prép. et propr. du diisobutyldithiocarbamate, **3**, 652. — Chloroiridate et chloroiridite, **3**, 759 (*Delépine*). — Act. de IO^2H sur la sol. ammoniacale de AgCl ou AgBr, **3**, 768, 769. — Solub. de AgI dans NH^3 , **3**, 772 (*Baubigny*). — Comb. du sélénure avec ceux de As, Sb, Bi, **3**, 1178 (*Pélabon*). — Conduct. élect. du sulfure à div. temp., **4**, 1 (*v. Hasslinger*). — Tens. de polarisat. dessol. acides de NO^2Ag , **4**, 75 (*Wilkinson, Gillett*). — Prép. et propr. du tétrathiophosphate, act. de HCl, **4**, 88 (*Stock*). — Hyposulfites doubles de Li, Rb. Hyposulfites doubles ammoniacaux de K, Rb, Cs, **4**, 90, 91 (*Meyer, Eggerling*). — Propr. thermoélectr. des all. Ag-Cu, **4**, 96 (*Toutourine*). — Alliages Ag-Pb, Ag-Sn, Ag-Fe, Ag-Ni, Ag-Co, **4**, 149 (*Petrenko*). — Chromate double de K, **4**, 206 (*Gröger*). — Cyanure complexe de Mo, **4**, 207 (*Rosenheim*). — Vanadisélénite double de Am, **4**, 209 (*Prandtl, Lustig*). — Sulfate double stannique, **4**, 211 (*Weinland, Kühl*). — Alliages Au-Ag, **4**, 215 (*Kurnakow, Zemczuzny*). — Alliages Ag-Pt, **4**, 216 (*Dörinckel*). — Sép. de Bi, Sb, **4**, 287 (*Jannasch, Heilmann*). — Azothydrate, **4**, 295 (*Dennis, Isham*). — Sulfate double de Sb, **4**, 297 (*Kühl*). — Act. de AuCl^3 sur le chromate, **4**, 298 (*Orlow*). — Equil. entre les amalgames et les sol. de nitrates d'Ag et Hg, **4**, 392 (*Reinders*). — Récd. du nitrobenzène par H et Ag colloïd., **4**, 393 (*Paal, Gerum*). — Form. crist. de AgI, **4**, 394 (*Barlow, Pope*). — Ebullioscopie du nitrate dans la pyridine, **4**, 401 (*Walden, Centnerszwer*). — Polarisation dans les couches de AgBr; développ. de l'image, **4**, 410 (*Weisz*). — Tens. de dissoci. de Ag²O, chal. de form., **4**, 430 (*Lewis*). — Act. de l'ozone, **4**, 430 (*Manchot, Kampschulte*). — Act. du chromate sur $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}$, **4**, 431 (*Jacques*). — Poids atom., **4**, 465, 466 (*Richards, Forbes*). — Prép. du sulfate, poids moléc., **4**, 466 (*Richards, Jones*). — Dos. électrol. avec anode rotative, sép. de Pt, Cu, Zn, **4**, 558 (*Langness*). — Poids atom., **4**, 561 (*Richards*). — Dos. électrol. avec cathode de Sn, **4**, 612 (*Sherwood, Alleman*). — Recuit des alliages, **4**, 629 (*Walker*). — Solub. du nitrate dans les nitriles, **4**, 642 (*Scholl*). — Cond. élect. des sol. du

nitrate dans CH^3NH^3 , **4**, 646 (*Francklin, Gibbs*). — Cond. élect. des sol. du nitrate dans l'éthylamine, l'amyamine, la pipéridine, la pyridine, **4**, 646 (*Shinn*). — Cryoscopie du chlorate dans ClO^2Na fondu, **4**, 738 (*Footle, Lewy*). — Cryoscopie et conduct. élect. des sol. du cyanure dans CNK, **4**, 740 (*Parsons*). — Conduct. du nitrate dans l'acétone et ses mél. avec H^2O , les alc. méthyl. et éthyl. Vitesse de migrat. des ions dans ces solvants, **4**, 745, 746 (*Jones, Rouiller*). — Temp. de dissoci. de AgCl. 3NH^3 , **4**, 746 (*Ilorn*). — Poids atom., **4**, 755, 900 (*Richards, Forbes*). — Dissoc. de Ag²S dans le vide cathodique, **4**, 768 (*Damm, Kraft*). — Sensibilité de div. réactions, **4**, 831 (*Emich*). — Alliages Mg-Ag, **4**, 838 (*Gemtschoujny*). — Infl. sur la déc. des hydrocarbures par la chaleur, **4**, 841 (*Kousnetzoff*). — Act. de div. amines sur les sels, **4**, 855 (*Tchougaf*). — Act. de AsH^3 sur les sol. de NO^2Ag , **4**, 892 (*Roskl-ben, Lockermann, Eckardt*). — Equil. du chromate en sol., **4**, 962 (*Sherrill*). — Prép. de div. sels colloïdaux, **4**, 962 (*Veimarn*). — Déc. de l'hypoazotite, constit., **4**, 972 (*Ray, Ganguli*). — Act. du nitrate sur div. oxydes, **4**, 979 (*Biltz, Zimmermann*). — Dépôt sur l'or colloïdal, **4**, 1031 (*Zsigmondy*). — Act. du nitrite sur le nitrite mercurieux, **4**, 1039 (*Ray*). — Solub. relative et absolue des chlorure, bromure, iodure et sulfocyanate, **4**, 1107 (*Hill*). — Anal. électrol. et dépôt galvanique, **4**, 1110 (*Bancroft*). — Infl. du sulfate sur l'oxydat. de N^2H^4 par ClO^2K , BrO^2K ou IO^2K , **4**, 1113 (*Browne, Shetterly*). — Nitrite double de Co, triples de Cs-Ba, Cs-Pb, K-Pb, Cs-Sr, **4**, 1117 (*Jamieson*). — Sép. électrol. de Cu, **4**, 1167 (*Gillett*). — Dens. de vap., **4**, 1172 (*Wartenberg*). — All. Zn-Ag, Sn-Ag, **4**, 1174 (*Pouchine*). — Chromate pyridique, **4**, 1184 (*Briggs*). — Rochage des vanadates acides, **4**, 1187 (*Prandtl, Murschhauser*). — Act. des amines sur l'hydrate, **4**, 1188 (*Tchougaf*). — Solub. des chlorure, bromure, sulfocyanate, **4**, 1308 (*Boettger*). — Comb. du nitrate avec la pyridine, **4**, 1327 (*Kahlenberg, Brewert*). — Accélérat. de l'autolyse par Ag colloïd.; infl. de div. sels, **4**, 1369 (*Ascoli, Izar*). — Infl. de Ag colloïd. sur la sécrétion gastrique, **4**, 1376 (*Feigl, Rollett*). — Infl. de Ag colloïd. sur l'act. de la pepsine sur l'édénine, **4**, 1377 (*Pincussohn*). — Dos. dans les sels org., **4**, 1384 (*Rindl, Simonis*). — Act. sur NO^2H ,

- 4, 1400 (Stansbie).** — Act. de la lumière sur AgBr, **4, 1473, 1474 (Bancroft).** — Prod. de solub. de div. sels org. d'Ag, **4, 1473 (Stieglitz).** — Dos. dans les minerais de Te, **4, 1532 (Borrowman).** — Infl. de Ag colloïd. sur la format. diastasi-que de l'ac. urique, **4, 1584 (Ascoli, Izar).**
- AROMINE.** Form. par hydrol. de la pepsine, **3, 885 (Hugouencq, Morel).** — Form. dans l'hydrol. des plas-téines, **4, 51 (Rosenfeld).** — Quan-tité fournie par hydrol. ac. de la chair de saumon, **4, 371 (Weiss).** — Form. par hydrol. de la globuline et de la désainidoglobuline, **4, 111, 142 (Lampel).** — Form. par hydrol. de la kératine de corne, **4, 3, 4 (Abderhalden, Voitinovici).** — Form. par hydrol. de la coiline, **4, 377 (v. Knapp, Lenz).** — Form. par hydrol. de l'édestine et de la désamidoédestine, **4, 1166 (Traxl).** — Form. par hy-drol. de la névrokératine et du crin de cheval, **4, 1351 (Argiris).** — Form. par hydrol. de l'hordéine, **4, 1352 (Kleinschmitt).** — Form. par hydrol. de l'ac. paranucléique de la caséine, **4, 1360 (Reh).** — Form. par hydrol. d'une peptone, **4, 1445 (Rogozinski).** — Form. par hydrol. des désamido-protéines, **4, 1581 (Skraup).**
- ARGILES.** Act. catalyt. déshydratante sur les alcools, **3, 118 (Bouveault).** — Pption des émulsions, **4, 200 (Her-mann).** — Analyse, **4, 829 (Bloov).** — Essai des argiles réfractaires, **4, 876 (Page, Rees).** — Emploi du mél. avec MgO pour la fabricat. d'app. réfractaires, **4, 959 (Heinecke).** — Fixat. des mat. color., **4, 1179 (Rohland).**
- ARGON.** Infl. sur la décharge négative de Pt, **4, 68 (Horton).** — Relat. entre le coeff. de sol. et le frotte-ment interne du solvant, **4, 395 (Winkler).** — Tens. de vap., **4, 400 (v. Juptner).** — Act. à haute temp. sur Zn, Cd, Hg, S, Se, As, **4, 419 (Cooke).** — Form. à part. de l'émana-tion de Ra, **4, 888 (Cameron, Ram-say).** — Prép. à l'aide de CaC², **4, 1396 (Fischer, Ringe).**
- ARMORIQUE (Ac.).** Prés. dans les lichens, propr., **4, 1231 (Hesse).**
- ARMORIQUE (Ac.).** Prés. dans les li-chens, propr., hydrol., **4, 1231 (Hesse).**
- AROMADENDRAL.** Prés. dans l'essence d'eucalyptus, **4, 178 (Smith).**
- AROMADENDRINE.** Prés. dans les kinos, **4, 178 (Smith).**
- AROMATIQUES (COMPOSÉS).** Lois de substitution, **4, 1210 (Flurscheim).**
- ARSENIC.** Rech. et dos. de traces de Zn en prés. de As, **3, 114 (Ber-trand, Javillier).** — Comb. de AsI³ avec S, **3, 404 (Anger).** — Comb. du sélénium avec celui d'Ag, **3, 1178 (Pélabon).** — Prép. et propr. de As³I³. Act. de C¹²H¹⁴MgBr, de la pyri-dine, **4, 85 (Hewitt, Winnill).** — Alliages As-Sn, As-Cd, As-Pb, As-Sb, **4, 94, 95 (Gentchoujny).** — Sép. de Pb, Cu, **4, 288 (Jannasch, Heilmann).** — Dos. de Hg en prés. de As, **4, 336 (Kolb, Feldhofen).** — Act. sur Ar à haute temp., **4, 419 (Cooke).** — Réduct. de As⁵S³ et As⁵S⁵ en As³S³ par SnCl², **4, 425, 426 (Ehrenfeld).** — Act. de AsCl³ sur MoF⁶, **4, 429 (Ruff, Eisner).** — Dos. par la méth. de Gutzeit, déterm. dans l'urine, **4, 464 (Sanger, Black).** — Comb. du sulfure avec le sulfure thalleux, **4, 567 (Hawley).** — Déterm. par l'essai de Gutzeit, **4, 610 (Har-vey).** — Teneur en As de la source Max à Durkheim, **4, 657.** — Dos., **4, 728 (Ebaugh, Sprague).** — Ebullios-copie du chlorure dans COCl², **4, 750 (Beckmann).** — Pt d'éb. de As⁵S³ dans le vide cathodique, **4, 768 (Damm, Kraft).** — Sensibilité de div. réactions, **4, 831 (Emich).** — Prés. dans les eaux minérales de Durkheim, **4, 888 (Ebler).** — As jaune, **4, 1033 (Erdmann).** — Act. du sulfoarséniate sur le chloracétate de Na, **4, 1207 (Holmberg).** — Infl. de As colloïdal sur la sécrétion gas-trique, **4, 1376 (Feigl, Rollett).** — Infl. de As colloïd. sur l'act. de la pepsine sur l'édestine, **4, 1377 (Pin-cussohn).** — Dos. dans l'urine, **4, 1390 (Sanger, Black).** — Prés. dans les fumées industrielles, effets sur la végétation et les animaux herbi-vores, **4, 1534 (Swain, Harkins).** — Infl. de As colloïd. sur la product. diastasi-que de l'ac. urique, **4, 1584 (Ascoli, Izar).**
- ARSENIE (HYDROËNE).** Act. sur les sol. des sels de Hg, Cu, Pb, Sn, Fe, **4, 892 (Reckleben, Lockermann, Eckardt).**
- ARSENIEUX (Ac.).** Act. sur ClO², **4, 422 (Bray).** — Act. du sel de Na sur l'éthylhyposulfite de Na, **4, 426 (Guttmann).** — Théorie et pratique de la déterm. iodométrique, **4, 1167 (Washburn).** — Ac. arséniotartrique, pouv. rotat., **4, 1298 (Grossmann).**
- ARSENIQUE (Ac.).** Sel de pipérazine, réact. acidim., **3, 55, 964 (Astruc, Branta).** — Sel d'antipyrine, **3, 390 (Aubouy).** — Emploi des sels comme déshydratants catalyt., **3, 565 (Sen-derens).** — Falsificat. du sel de Na, **3, 888 (Fonzes-Diacon).** — Act. sur l'ion I, **4, 421 (Bray).** — Prép. de

- div. sels colloïdaux, 4, 932 (*Veimaru*). — Constit. du vert de Schweinfurth, 4, 1305 (*Worner*).
- ASPARAGINE.** Act. des diastases du placenta, 4, 50 (*Savarè*). — Act. de l'anh. benzoïque, 4, 316 (*Sasaki*). — Act. de l'ozone, 4, 332 (*Harries, Langheld*). — C^o de dissoc., 4, 407 (*Lunden*). — Pou. rot. des sol. dans NH³, CH³NH² et SO², liq., 4, 650 (*Sherry*). — Infl. sur le diabète phloridzique, 4, 1350 (*Glaessner, Pick*). — Valeur nutritive, 4, 1353 (*Honriques, Hansen*). — Dér. α -bromisocaproïl, propr., stéréoisom., 4, 1488 (*Fischer, Kœnigs*). — Infl. sur la form. d'alc. amyl. pendant la ferment. du sucre, 4, 1530 (*Ehrlich*).
- ASPARTIQUE (Ac.).** Cond. avec l'isocyanate de menthyle, 3, 567 (*Valloc*). — Act. sur l'éth. acétylacétique, 4, 391 (*Pollak*). — Act. de l'ozone, 4, 332 (*Harries, Langheld*). — Form. par hydrol. de l'oxyhémoglobine, 4, 353 (*Abderhalden, Baumann*). — Form. par hydrol. de la syntonine, 4, 353 (*Abderhalden, Saraki*). — Form. par hydrol. de la lactalbumine, 4, 354 (*Abderhalden, Pribram*). — Form. par hydrol. de la kératine, de l'ichtylépidine, de la fibrine, 4, 374, 375 (*Abderhalden, Voitinovici*). — Transf. de l'éth. I en ac. d-bromosuccinique. Form. de l'isom. d à part. de l'ac. l-bromosuccinique. Dibromures de bromhydrates de l'ac. et de l'éth. I, 4, 575 (*Fischer, Raske*). — Form. par hydrol. de l'avénine, 4, 622 (*Abderhalden, Hægælinen*). — Infl. sur le diabète phloridzique, 4, 1350 (*Glaessner, Pick*). — Form. par hydrol. de l'hordéine, 4, 1352 (*Kleinschmitt*). — Form. par hydrol. de l'ac. paranucléique de la caséine, 4, 1350 (*Reh*). — Form. par hydrol. d'une peptone, 4, 1445 (*Rogozinski*). — Éth. diméthyl., transf. en dér. dicétopipérazinique, 4, 1489 (*Fischer, Kœnigs*).
- ASPARTYLASPARTIQUE (Ac.).** Form. à part. de l'ac. dicétopipérazinediacétique, propr., 4, 1489 (*Fischer, Kœnigs*).
- ASPARTYLAMINO- α -ISOCAPROÏQUE (Ac.).** Prép. et propr. du dér. chloracétyl, 4, 1489 (*Fischer, Kœnigs*).
- ASPARTYLAMINO- α -ISOCAPROÏQUE (GLYCYL-) (Ac.).** Prép., propr., 4, 1489 (*Fischer, Kœnigs*).
- ARTICULATIQUE (Ac.).** Prés. dans les lichens; propr., 4, 1230 (*Hesse*).
- ATOMES.** Volume; relat. avec la réf. fract. moléc., la valence; 4, 641 (*Traube*).
- ATOXYLE.** Constit. (sel de Na de l'ac. p-aminophénylarsinique), 4, 1493, 1494 (*Ehrlich, Berthelm*). — Voy. PHÉNYLARSINIQUE (*Amino-4*) (Ac.).
- ATRANORINE.** Prés. dans div. lichens, 4, 1231 (*Hesse*).
- ATRANORIQUE (Ac.).** Prés. dans div. lichens, 4, 1098 (*Zopf*).
- ATROLACTIQUE (Ac.).** Déshydrat. de l'ac. et de son dér. p-méthoxylé, 3, 1032, 1033 (*Bougault*).
- ATROPINE.** Synth. par cond. du chlorure acétyltriprique avec la tropine. Prop. du dér. acétyl, 4, 1249 (*Wolfenstein, Mamlock*). — Prés. dans les datura alba et arborea, 4, 1647 (*Schmidt*).
- ATROPINE (APO-).** Form. du chlorh. à part. de la chlorhydratropyltropéine 4, 1249 (*Wolfenstein, Mamlock*).
- ATROPIQUE (Ac.).** Form. par déshydrat. de l'ac. atrolactique, 3, 1032. — Form. du dér. p-méthoxylé à part. de l'ac. p-méthoxyatrolactique. Propr., dibromure, 3, 1033, 1034, 1035 (*Bougault*).
- ATROPIQUE (DI-) (Ac.).** Form. du dér. di-p-méthoxylé à part. de l'ac. p-méthoxyatrolactique. Propr., constit., 3, 1033, 1035, 1037 (*Bougault*).
- AURINE.** Constit., 4, 1422 (*Gomberg*).
- AUTOLYSE.** Infl. de l'alcalinité sur l'autolyse, 4, 624 (*Pretl*). — Infl. de div. ac. sur l'autolyse du foie, 4, 1337 (*Arinkin*). — Autolyse du foie, 4, 1341 (*Abderhalden, Prym*). — Form. d'ac. d-lactique dans l'autolyse de la rate de bœuf 4, 1344 (*Kikkaji*). — Accélérat. par P jaune, 4, 1349 (*Saxl*). — Autolyse de la levure, 4, 1356 (*Salkowski*). — Accélérat. par les métaux colloïd., infl. de div. sels, 4, 1369 (*Ascoli, Izar*).
- AZAUROLIQUE (Amino-) (Ac.).** Prép. par act. de NaOH sur la dioxyguanidine. Propr., réduit., 4, 236 (*Wieland, Bauer*).
- AZÉLAÏQUE (Ac.).** Coeff. de partage, c^o d'équil., conduct. des sol. salines, 4, 1286 (*Chandler*). — Act. sur le diabète phloridzique, 4, 1362 (*Baer, Blum*). — Form. par oxydat. de l'ac. sativique, 4, 1548, 1549 (*Gold-sobel*).
- AZLACTONES.** Azlactones dér. de l'ac. indolcarbonique-3; propr., hydrol. 4, 1514 (*Ellinger, Flaman*).
- AZOÏQUES.** Constit., mécanisme de la transf. des azoïques o-carboxylés en oxy-indazols chlorés, 3, 134 (*Freundler*). — Colorat. et constit., 4, 292 (*Hantzsch*).

AZOPHÉNINE. Cond. avec la *p*-phénylène-diamine et avec ses dér. *n-n'*-diméthylé et diéthylé, **3**, 148, 186 (*Barbier, Sisley*).

AZORUBINE. Réduct. par l'hydrosulfite de Na, **4**, 1225 (*Grandmougin*).

AZOTE. Poids atom., **3**, 1. — Dos. de N total, **3**, 43 (*Ronchèse*). — Prés. et dos. dans les fers et aciers, **3**, 247 (*Boudouard*). — Applic. de la méth. des densités limites au poids atom. de N, **3**, 520 (*Guye*). — Prés. dans les aciers, **3**, 521 (*Belloc*). — Comb. avec H sous l'infl. de div. catalyseurs, **3**, 521 (*Wolterreck*). — Poids atom., **3**, 1009 (*Leduc*). — Non form. dans la fermentat. intestinale, **4**, 42 (*Krogh*). — Absorpt. par CaCl_2 , infl. des sels de Ca, **4**, 55 (*Polzeniusz*). — Prép. de P^2N^2 par act. de NH^2 sur P^2S^2 , propr., **4**, 86 (*Stock, Grünsberg*). — Dos. dans les mél. gazeux, **4**, 138 (*Lidolf*). — Comb. avec Al, prép. et propr. de AlN , **4**, 205 (*Fichter*). — Act. sur CaCl_2 , infl. de div. facteurs, **4**, 238 (*Rudolfi*). — Solub. dans SO^4H^2 conc. et dilué, **4**, 397 (*Christoff*). — Chal. de comb. et de form. de P^2N^2 , **4**, 402 (*Stock, Wrede*). — Poids atom., **4**, 465, 466 (*Richards, Forbes*). — Prép. de Cu^2N , **4**, 471 (*Fitzgerald*). — Poids atom., **4**, 561 (*Richards*). — Temp. de combust. des mél. $\text{H} + \text{O} + \text{N}$, $\text{CO} + \text{O} + \text{N}$, **4**, 751, 752 (*Falk*). — Poids atom., **4**, 755, 900 (*Richards, Forbes*). — Infl. de BaCl_2 sur l'act. sur le mél. $\text{C} + \text{CO}^2\text{Ba}$, **4**, 909 (*Kuhling, Berkhof*). — Form. à part. des hypoazotites d'Ag et Hg', **4**, 972 (*Ray, Ganguli*). — Transf. en NO^2 dans l'ozoniseur, **4**, 1033 (*Manchot*). — Re'at. entre le coeff. de solub. et le frottement interne, **4**, 1283 (*Trautz, Henning*). — Solub. dans div. sol. aq., **4**, 1301 (*Hufner*). — Act. sur $\text{CaCl}_2 + \text{CaCl}^2$, **4**, 1396 (*Fischer, Ringé*).

AZOTE (Bioxyde). Transf. direc'te en NO^2 par O, **4**, 56 (*Lunge, Berl*). — Relat. entre le coeff. de solub. et le frottement interne, **4**, 1283 (*Trautz, Henning*). — Act. sur les sol. ammoniacales des sels de Co. Constit. des comb. formées, **4**, 1335 (*Sand, Bækmann*). — Infl. de HCl sur l'absorpt. de NO par les sol. ferreux, **4**, 653 (*Kohlschutter, Kutscheroft*). — Absorpt. par div. sels ferreux. Infl. de div. facteurs, **4**, 654 (*Manchot, Zechenmayer*). — Comb. avec O de div. origines, **4**, 890, 891 (*Mandl, Russ.*). — Form. à part. des hypoazotites de Ag et Hg', **4**, 972 (*Ray, Ganguli*).

AZOTE (Peroxyde). Act. de NaOH et SO^4H^2 , **4**, 56 (*Lunge, Berl*). — Act. sur ClO^2 , **4**, 422 (*Bray*). — Form. par comb. de NO avec O dans div. circonstances, **4**, 891 (*Mandl, Russ*). — Form. dans l'ozoniseur, **4**, 1033 (*Manchot*). — Variat. de la dens. de vap., **4**, 1294 (*Brill*). — Act. sur la farine de blé, **4**, 1467 (*Alway, Pinckney*).

AZOTE (Protoxyde). Asorpt. par C, **4**, 193 (*Vaube*). — Relat. entre le coeff. de solub. et le frottement interne du solvant, **4**, 395 (*Winkler*). — Form. à part. des hypoazotites de Ag et Hg', **4**, 972 (*Ray, Ganguli*). **AZOTEUX (Ac.)**. Prés. dans la salive buccale, **3**, 46. — Réduct. des nitrates en nitrites dans la cavité buccale, **3**, 54, 212-217 (*Ville, Mes-trezat*). — Prép. et propr. de l'anhyd. mixte sulfurique, **3**, 1118, 1119 (*Pictet, Karl*). — Electro-réduct., **4**, 2 (*Flaschner*). — Titrage par H^2O^2 , **4**, 830 (*Mathenwon, Calvin*). — Constit. des cobaltinitrites, **4**, 895 (*Hofmann, Burger*). — Propr. du sel cuivrique, **4**, 900 (*Ray*). — Propr. de l'anhyd. gazeux, **4**, 938 (*Baker*). — Act. du bisulfite sur le sel de Na. Transf. en nitrilotrisulfonate et hydroxylamine-disulfonate (exp. de cours), **4**, 969 (*Raschig*). — Dissoc. du sel mercurieux. Sels doubles mercuriques de K, Na, Li, Ag, **4**, 1038, 1039 (*Ray*). — Sels doubles de Cs et Ag, Ba, Ca, Sr, Pb. Sels triples de Cs-Ag-Ba, Cs-Ag-Sr, Cs-Pb-Ag, K-Ag-Pb, **4**, 1117 (*Jamieson*). — Sels hydroxynitrotétraminecobaltiques, **4**, 1192. — Sels chloronitrotétraminecobaltiques, **4**, 1194 (*Werner*). — C^t de dissoc. ; conduct. électr. des sol. du sel de K, **4**, 1285 (*Bauer*). — Act. sur les albumines, **4**, 1367 (*Trèves, Salomone*). — Fabricat. de NO^2Na , **4**, 1461 (*Morgan*). — Form. de nitrites à part. des nitrates pendant la fermentat. alcool. des moûts, **4**, 1527 (*Spica*). — Dos. dans les mél. nitrants, **4**, 1535 (*Coffetti, Maderna*).

AZOTEUX (Hypo-) (Ac.). Prép. et propr. du sel mercurieux, **4**, 900 (*Ray*). — Prép. à part. des sels d'Ag ou Hg'; propr., **4**, 969. — Décomp. des sels de Ag et Hg'; constit., **4**, 972 (*Ray, Ganguli*).

AZOTHYDRIQUE (Ac.). Prép. et propr. de div. sels, dos. Prép. et propr. de l'ac. anhyd., dens. de vap., **4**, 294, 295 (*Dennis, Isham*). — Act. du sulfate de méthyle sur le sel de Na, **4**, 302 (*Dimroth*). — Propr. **4**, 567 (*Dennis, Isham*). — Form. par

oxydal. de l'hydrazine au moyen du métavanadate d'Am, 4, 569. — Form. par oxydat. de N^{H}^+ par ClO^{K} ou Br O^{K} , 4, 1112. — Form. par oxydat. de N^{H}^+ , 4, 1176 (*Brown, Shetterly*). — Form. par act. de NaOCl sur l'hydrazodicarbonamide, 4, 1410 (*Darapsky*).

AZOTIMIDE. Form., propr., 4, 85 (*Lidolf*).

AZOTINE. Voy. ENGRAIS.

AZOTIQUE (Ac.). Prés. de nitrates dans les salives parotidiennes et sous-maxillaires ; réduct. en nitrates par la salive buccale, 3, 47, 54, 212-217. — Prés. de nitrates dans les radis et les tomates, 3, 214 (*Ville, Mestrazat*). — Dos. dans les eaux au moyen du nitron, 3, 347 (*Adan*). — Act. des sels alcalins sur la gélatine, 3, 744 (*Lumière, Seyewetz*). — Infl. de div. sels sur la solub. de la gélatine, 3, 1055 (*Larguier des Bancels*). — Prép. et propr. de l'anh. mixte sulfurique, 3, 1115 (*Pictet, Karl*). — Infl. sur la tens. de polarisat. des sol. de NO^{Ag} , 4, 75 (*William, Gillett*). — Emploi du nitron pour le dos. des nitrates du sol. 4, 341 (*Litzendorff*). — Form. crist. des sels, 4, 394 (*Barlow, Pope*). — Intensité de sapidité, 4, 563 (*Becker, Herzog*). — Emploi de $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ comme solvant cryoscopique. C^o cryoscop., 4, 563 (*Livingston, Morgan, Benson*). — Pt. de f. et c^o cryoscopique des nitrates hydratés de Ca, Zn, Mn, 4, 649 (*Livingston, Morgan, Owen*). — Dos. volum. dans les nitrates, 4, 729, 730 (*Vriens*). — Etude cristallog. des sels de Yt, Gd, Ce, 4, 764 (*Lang, Haitinger*). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. isobutyrique dans l'eau, 4, 833, 834 (*Smirnov*). — Vit. de saponif. des éth. par KOH en pré. de mercaptan, 4, 847 (*Klasou, Carlson*). — Saponif. des éth. par KOH en prés. de H_2O^+ , 4, 848 (*Carlson*). — Déterm. des nitrates dans les légumes, fruits, viandes salées, etc., 4, 1021 (*Richardson*). — Abais. moléc. et conduct. électr. de l'ac. et de div. nitrates, 4, 1106 (*Jones, Pearce*). — C^o cryoscopiques, pt. de f. et chaleurs de f. de $(\text{NO}^{\text{H}})^{\text{Ca}}$, 4Aq, $(\text{NO}^{\text{H}})^{\text{Mn}}$, 3Aq et $(\text{NO}^{\text{H}})^{\text{Zn}}$, 3Aq, 4, 1172 (*Livingstone, Morgan, Owen*). — Vaporisat. des sels à froid, 4, 1294 (*Zanghe-lis*). — Act. de Cu, Bi, Ag, 4, 1400 (*Stansbie*). — Nouv. cornue à NO^{H} , 4, 1462 (*Guttman*). — Propr. des mél. avec SO^{H} pour nitration de la cellulose, 4, 1468

(*Sapojnikof*). — Réduct. des nitrates pendant la fermentat. alcool. des mûts, 4, 1527 (*Spica*). — Dos. dans les mél. nitrants, 4, 1535 (*Coffetti, Maderna*).

AZOTIQUE (PER-) (Ac.). Prép. propr. (exp. decours), 4, 971 (*Raschig*).

AZOTURES. Prép. et propr. de AlN , 4, 205 (*Fichter*).

AZOXONIUMS Propr. du colorant de Nietzki et Otto, 4, 1520, 1521 (*Kehrmann*).

B

BACTÉRIES. Conservat. de la virulence, 4, 1585 (*Traube*).

BACTOFORME. Compos. 4, 1597 (*Flury*).

BAPTIGENINE (PSEUDO-). Form. à part. de la pseudobaptisine. Propr., 4, 1634 (*Gorter*).

BAPTISINE (PSEUDO-). Prop., hydrol., 4, 1633, 1634 (*Gorter*).

BARBATINIQUE (Ac.). Prés. dans div. lichens, 4, 1230 (*Hesse*).

BARBITURIQUE (Ac.). Color. des sels du dér. nitré, 4, 82 (*Hantzsch*). — Color. des comb. avec div. ald. ou cétones, 4, 460 (*Whitely*). — Prép. du dér. dibromé à part. de l'ac. uracile-carbonique-4, 4, 822 (*Wheeler*).

BARBITURIQUE (ISO-) (Ac.). Voy. URACILE (Oxy-4-).

BARBITURIQUE (MÉTHYL-) (DI-) (Ac.). Col. des sels du dér. nitré, 4, 82 (*Hantzsch*).

BARYUM. Rech. et dos. de traces de Zn en prés. de Ba, 3, 114 (*Bertrand, Javillier*). — Act. de BaO^{H} sur Au, aurate de Ba, 3, 220 (*Meyer*). — Calcinat. du sulfate pour ledos., 3, 344 (*de Koninck*). — Rech. dans les sels de Sr. Rech. en prés. de Ca, 3, 483-493. — Eliminat. des sels de St, 3, 493 (*Caron, Raquet*). — Electrol. du chlorure, 3, 534 (*Brochet*). — Rech. qualit. en prés. de PO^{H} , etc., 3, 624 (*Caron, Raquet*). — Prép. et propr. de l'isobutylthio-sulfocarbamate, 3, 649 (*Delépine*). — Prép. de BaO . Chal. de form. et de dissol., 3, 1001 (*de Forcrand*). — Entraînement de La et Mg par SO^{Ba} , 3, 1175 (*Friou*). — Spectre dans les flammes à temp. élevée, 4, 69 (*Hartley*). — Prés. dans les sédiments des sources de Baden-Baden, 4, 145 (*Engler, Sieveking*). — Act. de la chal. sur le sulfate, 4, 202

(Doeltz, Moslowitsch). — Chromate double de K, 4, 205 (Groeger). — Sulfate double titanique, 4, 210. — Sulfate double stannique, 4, 211 (Weinland, Kühn). — Sulfate double de Sb, 4, 297 (Kühn). — Prép. de l'amalgame, 4, 298 (Smith, Withrow). — Infl. des sels sur la pption de la caséine et de la paracaseïne par NaCl, 4, 358 (Schmidt-Nielsen). — Courbe de refroid. de BaCl² fondu, 4, 387 (Plato). — Ferrocyanure, 4, 473 (Dains). — Act. de BaO² sur CH³O, 4, 577 (Lyford). — Electrol. du chlorure fondu, 4, 645 (Arndt, Willber). — Dos. électrol. avec cathode de Mg, 4, 731 (Mc Cutcheon). — Sép. électrol. de Ca, Mg, 4, 731 (Lukens, Smith). — Cryoscopie du chlorate dans ClO²Na fondu, 4, 733 (Lewy, Foote). — Act. de l'amalgame sur les sol. salines de K, Na, Li, Ca Sr, Mg, 4, 741 (Phail-Smith). — Prép. et propr. des silicates, 4, 757 (Gerstein). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. isobutyrique dans l'eau, 4, 834 (Smirnof). — Act. de N sur le mél. CO²Ba + C + BaCl², 4, 909 (Kuhling, Berkhof). — Anal. du peroxyde, 4, 952 (Chwala). — App. pour le dos. rapide des sels, 4, 952 (Lang, Allen). — Prép. de div. sels colloïdaux, 4, 962 (Veimarn). — Act. de l'ozone sur l'hydrate, 4, 967 (Manchot, Kampschulte). — Abais. moléc. et conduct. élect. des sol. du chlorure et du nitrate, 4, 1106 (Jones, Pearce). — Dos. de l'iodure, 4, 1114 (Baxter, Brink). — Nitrite double de Cs, triples de Cs-Ag, 4, 1117 (Jamieson). — Courbes de solub. des chlorate, bromate, iodate, 4, 1302 (Trautz, Anschütz). — Prép. et propr. du percarbonate, 4, 1398 (Wolffenstein, Peltner). — Prép. des sels colloïdaux, 4, 1538 (Neuberg, Rewald).

BASILIC (ESSENCE DE). Extract. de l'ocimène, 4, 171, 172 (Enklaar).

BÉNÉRIE. Extract. de la racine de pareira, propr., iodobenzylate, act. physiologique, 4, 1648, 1649 (Scholtz).

BÉNIQUE (Ac.). Destinée du sel de Na du dér. iodé dans l'organisme 4, 1442 (Bensch).

BENZACÉTODINITRILE. Act. du nitrite d'amyle, 4, 247 (Lublin).

BENZAMIDE. Solub. dans CO² liq., 4, 398 (Buchner). — Infl. sur les propr. de la levure, 4, 1529 (Pringsheim).

BENZAMIDINE. Cond. avec la carbodi-

phénylimide et avec le chlorure phényliminobenzoïque, 4, 1490, 1491 (Ley, Muller).

BENZAURINE-CARBONIQUE (Ac.). Form. par méthylat. de la phénolphtaléine, 4, 801 (Meyer, Hantsch).

BENZÈNE. Form. par hydrogénat. catal. de l'hydroquinone, 3, 83 (Sabatier, Mailhe). — Solub. de div. copals, 3, 459 (Coffignier). — Dos. de CS² dans les benzols, 3, 527 (Bay). — Act. de la chloropierine et de l'azotate d'éthyle en prés. de AlCl³, 3, 727. — Cond. avec l'azotite d'amyle et AlCl³, 3, 739 (Boedtker). — Act. de AlCl³ et HCl, 3, 1050, 1051 (Gustavson). — Act. de l'anb. sulfonitrique, 3, 1117 (Pictet, Karl). — Prés. dans l'essence de térébenthine finlandaise, 4, 63 (Aschan). — Pou. rot. magnétique; compar. avec l'hexatriène, 4, 74 (Perkin). — Solub. de HgCl² dans C⁶H⁶ et dans les mél. avec C⁶H⁵OH, CH³OH, l'acétate d'éthyle, 4, 157 (Dukelski). — Faculté de réact. du noyau benzénique, valence de ses substituants et du carbone, 4, 201 (Obermiller). — Cond. avec le chlorure de trichlorobenzoyl et AlCl³, 4, 263 (Montagne). — Act. des vap. sur la levure pressée, 4, 376 (Herzog, Hoerth). — Solub. dans CO² liq., 4, 398 (Buchner). — Pou. rot. magnétique des dér., 4, 415, 416 (Kauffmann). — Relat. entre les propr. optiques et la constit., 4, 651 (Brühl). — Dos. de CS² dans les mél. C⁶H⁶ + CS², 4, 732 (Harding, Doran). — Spectre d'absorpt. de la vap. à div. temp. et pressions, 4, 834 (Hartley). — Réduct. catalyt. sous pression, 4, 846 (Ipatief). — Cond. avec l'ac. benzilique, 4, 867 (Bistrzycki, Mauron). — Cond. avec le chlorure d'oxynitrobenzylidène et AlCl³, 4, 908 (Kliegh). — Cond. avec les chlorures α et β des éth. méthyl. β et α de l'ac. phénylsuccinique, et AlCl³, 4, 1061 (Anschütz, Walter). — Déterm. dans le gaz d'éclairage, 4, 1167 (Dennis, Mc Carthy). — Infl. d'orientat. sur le noyau benzénique, 4, 1210 (Obermiller). — Act. de Cl, infl. de la lumière et de O, 4, 1296 (Luther, Goldberg). — Act. de l'ozone, 4, 1385 (Molinari). — Constit., 4, 1556 (Ostromisslensky). — Cond. avec le chloro-3-méthylcyclohexane et AlCl³, 4, 1564 (Koursanof). — (Amino-1.3.5-trinitro-) (Tri-). Prép. et propr. des dér. *n*-triméthylé et *n*-triméthylé-nitré, 3, 797 (Blanksma). — (Azimino-1.2-). Form. du dér. phénylé et de son oxyde par réduct. de

o-nitroazobenzène par l'hydrosulfite de Na, **4**, 1225 (*Grandmougin*).

— (*Nitro-4-oxy*). Form. par act. de l'hydrazine sur la dinitrophénylhydrazine-1.4. Propr., sels, éth. et lér. div.; réduct., **4**, 1215, 1216 (*Curtius, Mayor*). — Form. du sel l'hydrazine par act. de l'hydrazine sur la dinitro-2.4-phénylpipéridine, **4**, 1244 (*Spiegel*).

— (*Oxy-4*). Prép. et propr. du lér. n-phénylé, **4**, 1156 (*Ullmann, Fukai*).

(*Azo*). Form. par act. de l'amalgame de Mg sur le nitrobenzène, **3**, 474 (*Chavassieu*). — Couleur les sol., **4**, 291 (*Hantzsch, Glover*).

— Form. par act. de NaOCl sur l'aniline, **4**, 309 (*Raschig*). — Vit. de réduct. électrol. avec cathode rotative de Pt, **4**, 408 (*Farup*). — Act. de l'ozone, **4**, 1385 (*Molinari*). — (*Amino-4*). Act. de Br, **4**, 440 (*Hewitt, Walker*). — Dér. de l'ac. camphorique, **4**, 1008 (*Wootton*). — Act. de l'ozone, **4**, 1385 (*Molinari*).

— (*Amino-3.3'*) (*Di*). Cond. avec le chlororodinitro-2.4-benzène, **4**, 307 (*Brand*).

— (*Amino-4.4'*) (*Di*). Prép. et propr. du dér. n-benzène-sulfonylé-n-diméthylé, **4**, 927 (*Morgan, Mickelthwait*).

— (*Amino-4 dibromo-3.5*). Prép., propr., dér. diacétylé et dibenzoylé, réduct., **4**, 440 (*Hewitt, Walker*).

— (*Chloro-4.4'*) (*Di*). Form. par act. de C^6H^5MgBr sur la p-chlorophénylhydroxylamine, **4**, 609 (*Busch, Hobein*).

— (*Diazo-4*). Act. de NaOH, **4**, 125 (*Erban, Mebus*).

— (*Nitro-2*). Réduct. par l'hydrosulfite de Na, **4**, 1225 (*Grandmougin*).

— (*Nitro-4.4'*) (*Di*). Form. par act. de NaOCl sur la p-nitraniline, **4**, 308, 309 (*Raschig*).

(*Azoxo*). Propr., **4**, 1537 (*Rotarsky*).

— (*Nitro-3.3'*) (*Di*). Form. par réduct. du m-dinitrobenzène, **4**, 242 (*Brand*).

(*Bromo*). Cond. avec div. phénols potassés en prés. de Cu, **4**, 670. — Act. de KOH alcool. en prés. de Cu, **4**, 672 (*Ullmann, Sponagel*).

— Cond. avec div. amines arom. en prés. d'iodeure de Cu, **4**, 913 (*Goldberg*). — Act. sur Mg, **4**, 1017 (*Speucer, Stokes*). — Infl. catalyt. sur la dissol. de Mg dans l'alcool, **4**, 1200 (*Salkind*). — Infl. sur les échanges nutritifs azotés, **4**, 1370 (*Mc Heariot, Wolf*).

— (*Bromo-1.2*) (*Di*). Cond. avec C^6H^5COCl et $AlCl^3$, **3**, 607 (*Bæseken*). — Nitration, **3**, 1019 (*Hollemann, Emves*). — Cond. avec le phénate de K en prés. de Cu, **4**, 671 (*Ullmann, Sponagel*).

— (*Bromo-1.3*) (*Di*). Cond. avec C^6H^5COCl et $AlCl^3$, **3**, 607 (*Bæseken*). — Cond. avec le phénate de K en prés. de Cu, **4**, 671 (*Ullmann, Sponagel*).

— (*Bromo-1.4*) (*Di*). Cond. avec CCl^4 et $AlCl^3$, **3**, 607 (*Bæseken*). — Solub. dans CO^2 liq., **4**, 398 (*Buchner*). — Act. sur l'amino-1 et l'amino-2-anthraquinone, **4**, 497, 498 (*Laube*). — Cond. avec les phénolates et crésolates de K en prés. de Cu, **4**, 671 (*Ullmann Sponagel*).

— (*Bromo-1.2.4.6*) (*Tétra*). Cond. avec le phénate de K en prés. de Cu, **4**, 671 (*Ullmann, Sponagel*).

— (*Bromo-1.3-dinitro-4.5*) (*Di*). Prép. par nitrat. du dibromo-1.3-nitro-5-benzène. Propr., act. de NH^2 , KOH, CH^3OH , CH^3NH^2 , $C^6H^5NH^2$, Na^2S , Na^2S^2 , **3**, 608 (*Blanksma*).

— (*Bromo-1-nitro-2*). Solub. dans CO^2 liq., **4**, 398 (*Buchner*).

— (*Bromo-1-nitro-4*). Solub. dans CO^2 liq., **4**, 398 (*Buchner*).

— (*Bromo-1.2-nitro-3*) (*Di*). Prép., p^t de f.; p^t de f. des mél. avec le dér. dibromonitré-1.2.4, **3**, 1048 (*Hollemann, Emves*).

— (*Bromo-1.2-nitro-4*) (*Di*). P^t de f. des mél. avec le dér. dibromonitré-1.2.3, **3**, 1048 (*Hollemann, Emves*).

— (*Bromo-1.3-nitro-5*) (*Di*). Prép., nitrat., **3**, 608 (*Blanksma*).

— (*Chloro*). Cond. avec le phénate de K en prés. de Cu, **4**, 670 (*Ullmann, Sponagel*).

— (*Chloro-1.2*) (*Di*). Cond. avec les chlorures de benzoylé et d'acétylé et $AlCl^3$, **3**, 607 (*Bæseken*).

— (*Chloro-1.3*) (*Di*). Cond. avec les chlorures d'acétylé et de benzoylé et $AlCl^3$, **4**, 607 (*Bæseken*).

— (*Chloro-1.4*) (*Di*). Cond. avec CCl^4 et $AlCl^3$, **3**, 607 (*Bæseken*). — Solub. dans CO^2 liq., **4**, 398 (*Buchner*).

— (*Chloro*) (*Hexa*). Act. sur Al, **3**, 359. — Act. sur Ca, Mg, **3**, 361 (*Matignon*). — Form. dans un app. Deacon, **4**, 1461 (*Conroy*).

— (*Chloro-1.3.5*) (*Tri*). Cond. avec C^6H^5COCl et $AlCl^3$, **4**, 263 (*Montagne*).

— (*Chloro-1-dinitro-2.4*). Act. de l'hydrosulfite de Na, **3**, 499 (*Seyewetz, Noel*). — Cond. avec l'ac. thioacétique, **4**, 18 (*Friedlaender, Chwala*). — Cond. avec le m-diaminoazobenzène, **4**, 307 (*Brand*). —

- Cond. avec la naphtylène-diamine-2.7, **4**, 701 (*Kaufler*). — Cond. avec la pipéridine, **4**, 1245 (*Spiegel, Kaufmann*). — Act. de NH_3 , **4**, 1556 (*Ostromisslensky*). — (*Chloro-1-dinitro-3.4.*). Réduct. par l'hydrosulfite de Na, **3**, 230 (*Sevewetz, Noel*). — (*Chloro-1.3-dinitro-4.5.*) (*Di.*). Prép., propr., act. de div. réactifs, **3**, 608 (*Blanksma*). — (*Chloro-1-dinitro-3.5-triiodo-2.4.6.*). Prép. à part. du chlorotriiodobenzène; propr., **4**, 780 (*Green*). — (*Chloro-1-nitro-2.*). Cond. avec l'ac. thioacétique, **4**, 17 (*Friedlaender, Chwala*). — Solub. dans CO^2 liq., **4**, 398 (*Buchner*). — (*Chloro-1-nitro-3.*). Solub. dans CO^2 liq., **4**, 398 (*Buchner*). — (*Chloro-1-nitro-4.*). Solub. dans CO^2 liq., **4**, 398 (*Buchner*). — Act. de P et HCl, **4**, 481 (*Weyl*). — (*Chloro-1.2-nitro-3.*) (*Di.*). Solub. dans CO^2 liq., **4**, 398 (*Buchner*). — (*Chloro-1.3-nitro-2.*) (*Di.*). Solub. dans CO^2 liq., **4**, 398 (*Buchner*). — (*Chloro-1.3-nitro-5.*) (*Di.*). Nitration, **3**, 608 (*Blanksma*). — (*Chloro-1-triiodo-2.4.6.*). Prép. à part. de la triiodaniline, propr., nitrat., **4**, 780 (*Green*). — (*Chloro-1-trinitro-2.4.6.*). Cond. avec l'amino-6-tolyldimercaptan-3.4, **4**, 39 (*Fröhlich*). — Cond. avec la naphtylène-diamine-2.7, **4**, 701 (*Kaufler*). — (*Diazo.*). Cond. avec le phénol, **3**, 1030 (*Vignon*). — Cond. avec l'ac. thioacétique, **4**, 16 (*Friedlaender, Chwala*). — Cond. avec l'antranol, avec l'anthraine, **4**, 19, 20 (*Kaufler, Suchanek*). — Cond. avec le dioxynaphthalène-2.6, **4**, 36 (*Kehrmann*). — Constit., **4**, 124 (*Cain*). — Act. de NaOH, **4**, 125 (*Erban, Mebus*). — Cond. avec l'isonitrosoacétone, l'isonitrosoacétophénone, **4**, 243 (*Borsche*). — Act. sur les iodo-4, diiodo-2.4-phénylhydrazones benzoïques et iodo-5-o-tolyldiazone benzoïque, **4**, 254 (*Fichter, Philipp*). — Cond. avec la résorcine, **4**, 309 (*Orndorff, Ray*). — Cond. avec la phényl-2-naphtylène-diamine-1.3, propr., **4**, 449 (*Lees, Thorpe*). — Cond. avec l'ac. diphenyl-1.3-barbiturique, **4**, 460, 462 (*Whiteley*). — Cond. avec l'ac. *p*-oxybenzoïque, **4**, 484 (*Grandmougin, Freimann*). — Cond. avec la méthylphényl et la *p*-tolylméthyltriazine, **4**, 583, 584 (*Dimroth, Eble, Grub*). — Copul. avec la tétraméthyl-*m*-phénylène-diamine, **4**, 1132 (*Sachs, Appenzeller*). — Cond. avec le dibenzoyl-
- acétylméthane, **4**, 1134 (*Dimroth, Hartmann*). — Copul. avec le *p*-nol, **4**, 1219 (*Heller, Natzel*). — Copul. avec la codénone, **4**, 12: (*Knorr, Hörlein*). — Cond. avec l'hémopyrrol, **4**, 1553 (*Marchlewski, Rettinger*). — Cond. avec l'ac. itaconique, **4**, 1416 (*Henrich, Thomas*). — Cond. avec l'oxalodibenzodrazone bis-acétylacétique, **4**, 15: (*Bulow*). — Prod. de cond. avec l'hémopyrrol, **4**, 1567 (*Marchlewski, Rettinger*). — Cond. avec SO^2 , **4**, 1614, 1615 (*Troeger, Frank*). — (*Amino-4.*). Sulfocyanate, **4**, 451 (*Morgan, Wootton*). — (*Bromo-4.*). Cond. avec l'acétyldibenzoylméthane, le di et le tribenzoylméthane, **4**, 1131, 1135 (*Dimroth, Hartmann*). — Cond. avec l'ac. β -naphthol-azo-*p*-benzène-sulfonique, **4**, 1148 (*Lwoff*). — (*Bromo-2.4.6.*) (*Tri.*). Act. de NaOH, **4**, 306 (*Bamberger, Kras*). — (*Bromo-2.4-chloro-6.*) (*Di.*). Décomp. de l'acétate et du bicarbonate. — Cond. avec le β -naphthol, **4**, 915, 916 (*Orton, Reed*). — (*Bromo-2.6-chloro-4.*, *Di.*). Décomp. de l'acétate et du bicarbonate. — Cond. avec le β -naphthol, **4**, 915, 916 (*Orton, Reed*). — (*Bromo-4-dichloro-2.6.*). Décomp. de l'acétate et du bicarbonate. Cond. avec le β -naphthol, **4**, 915, 916 (*Orton, Reed*). — (*Bromo-6-dichloro-2.4.*). Décomp. de l'acétate et du bicarbonate. Cond. avec le β -naphthol, **4**, 915, 916 (*Orton, Reed*). — (*Chloro-4.*). Act. de NaOH, **4**, 125 (*Erban, Mebus*). — (*Chloro-2.4.6.*) (*Tri.*). Act. de l'acétate de Na, **4**, 916 (*Orton, Reed*). — (*Chloro-2-nitro-4.*). Cond. avec l'ac. β -naphthol-azobenzènesulfonique **4**, **4**, 1149 (*Lwoff*). — (*Méthoxy-2.*). Cond. avec l'isonitrosoacétone, **4**, 243 (*Borsche*). — (*Méthoxy-4.*). Cond. avec l'isonitrosoacétone, **4**, 243 (*Borsche*). — (*Nitro-2.*). Act. de NaOH, **4**, 125 (*Erban, Mebus*). — (*Nitro-3.*). Act. de NaOH, **4**, 125 (*Erban, Mebus*). — Copul. avec la tétraméthylidiamino-2.4-benzaldehyde, **4**, 1143 (*Sachs, Appenzeller*). — (*Nitro-4.*). Cond. du chlorure avec l'ac. thiolacétique. Propr. de thiolacétate, act. de div. réactifs, **4**, 16 (*Friedlaender, Chwala*). — Cond. avec l'antranol, l'anthraine, **4**, 20 (*Kaufler, Suchanek*). — Act. de NaOH, **4**, 125 (*Erban, Mebus*).

- Cond avec les ac. diphenyl-1.3-barbiturique, benzyl-5 et benzhydryl-5-diphenyl-1.3-barbiturique, **4**, 460, 462 (*Whitely*). — Cond. avec l'ac. salicylique, **4**, 485 (*Grandmougin, Guisan, Freimann*). — Act. de l'hydrate *anti* sur div. comp., **4**, 668 (*Dimroth*). — Cond. avec l'o-méthoxybenzoyl-acétone, **4**, 645, 686. — Cond. avec la diméthoxy-2.4-benzoyl-acétone, **4**, 687 (*Sachs, Herold*).
- (*Diazo-amino*-). Form. d'un isom. par diazotat. de l'aniline en sol. acétique. Propr., **4**, 1133, 1134 (*Orlof*).
- (*Fluoro*-). Chal. de combust. et de form., **3**, 1048 (*Swarts*).
- (*Hydrazo*-). Act. de l'ozone, **4**, 1385 (*Molinari*).
- (*Iodo*-). Cond. avec le phénate de K en prés. de Cu, **4**, 670 (*Ullmann, Sponagel*). — Act. de Mg, **4**, 1017 (*Spencer, Stokes*). — Transf. en dichlorure (exp. de cours), **4**, 1131 (*Willgerodt*).
- (*Iodo-1-nitro-3*-). Cond. du dichlorure avec le Hg-phényle, **4**, 859 (*Willgerodt, Wikander*).
- (*Iodo-pseudoiodoso*-). Prép. par iodurat. du phénol en prés. de borax; cond. avec le nitrodiazobenzène, **4**, 1557 (*Orlof*).
- (*Iodo-1-nitro-3*-). Transf. en hydrate de di-*m*-nitrophényliodonium, **4**, 858 (*Willgerodt, Wikander*).
- (*Iodylo*-). Cond. avec la *p*-iodoso-acétanilide, **4**, 859 (*Willgerodt, Naegeli*). — Cond. avec l'iodoso-o-acétyltoluidine, **4**, 860 (*Willgerodt, Heusner*). — Prép. à part. de l'iodochlorure de phényle (exp. de cours), **4**, 1131 (*Willgerodt*).
- (*Iodylo-1-nitro-3*-). Transf. en hydrate de di-*m*-nitrophényliodonium, **4**, 858 (*Willgerodt, Wikander*).
- (*Nitro*-). Act. de l'amalgame de Mg, **3**, 474 (*Chavassieu*). — Form. par cond. de l'azotate d'éthyle avec C⁶H⁶ et AlCl³, **3**, 727 (*Bædtker*). — Act. sur la *p*-toluidine en sol. benzénique, **3**, 1029 (*Vignon, Evieux*). — Form. par act. du benzène sur l'anhyd. sulfonitrique, **3**, 1117 (*Pictet, Karl*). — Réduct. des sol. alcool. à la lumière, **4**, 303 (*Ciamician, Silber*). — Réduct. catalyt. par H en prés. des métaux colloïd. du groupe de Pt, **4**, 393 (*Paal, Gerum*). — Solub. dans CO² liq., **4**, 398 (*Buchner*). — Coeff. de frottement interne; solub. de (C²H⁵)⁴NI et conduct. élect. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Coeff. de dilat. des mél. avec l'aniline, **4**, 468 (*Kreman, Ehrlich*). — Act. de P et HCl, **4**, 480 (*Weyl*). — Act. sur div. alcaloïdes du quinquina, **4**, 548 (*Rohde, Antonaz*). — Réduct. électrol., **4**, 988 (*Fokine*). — Cond. avec l'al. *m*-nitrobenzylrique, **4**, 1068 (*v. Baeyer, Diehl, Benthheim*). — Réduct. électrol. du mél. avec l'ac. lévulique, **4**, 1154 (*Emmert*). — Réduct. par l'hydrazine, **4**, 1213 (*Curtius, Bollenbach*). — Act. de l'ozone, **4**, 1385 (*Molinari*).
- (*Nitro-1.2*-) (*Di*-). Réduct. par l'hydrosulfite de Na, **3**, 230, 497 (*Seyewetz, Noel*).
- (*Nitro-1.3*-) (*Di*-). Act. de l'hydrosulfite de Na, **3**, 230, 498 (*Seyewetz, Noel*). — Act. sur la *p*-toluidine en sol. benzénique, **3**, 1029 (*Vignon, Evieux*). — Form. par nitrat. du benzène par l'anhyd. sulfonitrique, **3**, 1117, 1118 (*Pictet, Karl*). — Réduct. par Na²S et NaHS, par AmSH en sol. dans l'éth. acétique, **4**, 242 (*Brand*). — Form. à part. de la bis-dinitro-3.5-benzoylhydrazine, **4**, 1211 (*Curtius, Riedel*). — Réduct. par l'hydrazine, **4**, 1213 (*Curtius, Bollenbach*).
- (*Nitroso*-). Form. par cond. du nitrite d'amyle avec le benzène et AlCl³, **3**, 729 (*Boedtker*). — Comb. avec Cdl², **4**, 81 (*Pickard, Kenyan*).
- BENZÈNE (BUTYL-). Form. par hydrogénat. catalyt. de la benzoyl-acétone, **3**, 83 (*Sabatier, Mailhe*).
- BENZÈNE (ETHYL-). Spectre d'absorpt. de la vap. à div. temp. et pressions, **4**, 835 (*Hartley*). — Cond. avec l'ac. benzilique, **4**, 867 (*Bistrzycki, Mauron*). — Form. du dér. tétraméthylidaminé-2.4.α-oxy-β-trichloré par cond. de la tétraméthyl-*m*-phénylène-diamine avec le chloral. Transf. en ald. tétraméthylidamino-2.4-benzoïque, **4**, 1143 (*Sachs, Appenzeller*). — Act. de Cl, infl. de la lumière et de O, **4**, 1296 (*Luther, Goldberg*).
- BENZÈNE (PHÉNYL-1.3.5-) (TRI-). Form. à part. du triphénylcyclohexadiène. Propr., **4**, 800 (*Kohler, Dover*).
- BENZÈNE (PROPYL-). Cond. avec l'ac. benzilique, **4**, 867 (*Bistrzycki, Mauron*).
- BENZÈNE-AZO-CARBAMIDE. Transf. en phénylazoimide, **4**, 1410 (*Darapsky*).
- BENZÈNE-AZO-DIACÉTYLSUCCINIQUE. Constit. de l'éth., propr., **4**, 668, 669 (*Dimroth*).
- BENZÈNE-AZO-FORMAMIDE. Prép. et propr. du dér. aminé-4, urée, phénylurée, dér. benzoylé, dér. dibromé, **4**, 482 (*Borsche, Reclaire*).
- BENZÈNE-AZO-FORMANILIDE. Prép. et propr. du dér. aminé-4, chlorh., oxalate, dér. dibromé, benzoylé, phénylurée, **4**, 483 (*Borsche, Reclaire*).

- BENZÈNE-AZO-3-GLUTACONIQUE.** Prép. de la phénylhydrazone de l'éth., propr., 4, 1416 (*Henrich, Thomas*).
- BENZÈNE-AZO-MÉTHYLAMINE (Bis-).** Prép. et propr. des dér. *p*-bromé et *p*-éthoxylé, 4, 584 (*Dimroth, Ebbe, Grubler*).
- BENZÈNE-AZO-PHÉNOL-4'.** Couleur des sol. des éth., 4, 291 (*Hantzsch, Glover*). — Propr. du dér. nitré-4-dibromé-3,5', 4, 441 (*Hewitt, Mitchell*). — Form. des dér. benzoylé, acétylé et éthylcarboxylé à part. des benzoyl, acétyl ou carboxéthyl-phénylhydrazones de la quinone, 4, 582 (*Willstaetter, Veraguth*). — Réduct. par l'hydrosulfite de Na, 4, 1225 (*Grandmougin*). — Form. du dér. *o*-chloré à part. de la benzoyl-phénylhydrazone de la chloroquinone, 4, 1323 (*Mc Pherson, Du bois*).
- BENZÈNE-AZO-PHÉNOL (Bis-).** Form. par cond. du diazobenzène avec l'ac. *p*-oxybenzoïque, 4, 485 (*Grandmougin, Freimann*). — Form. du dér. *p*-nitré, propr., dér. acétylé, 4, 486 (*Grandmougin, Guisan, Freimann*).
- BENZÈNE-AZO-PHÉNOL (Tri-2.4'.6'-).** Form. par cond. du chlorure de diazobenzène avec le phénol; propr., dér. acétylé, réduct., 4, 6. — Form. par cond. du diazobenzène avec l'ac. *p*-oxybenzoïque, 4, 485 (*Grandmougin, Freimann*). — Form. par cond. du diazobenzène avec l'ac. salicylique, 4, 485 (*Grandmougin, Guisan, Freimann*).
- BENZÈNE-HYDRAZO-FORMAMIDE.** Prép. du dér. aminé-4, propr., urée, phénylurée, 4, 481 (*Borsche, Reclaire*).
- BENZÈNE-IMIDE (Diazo-).** Voy. PHÉNYLAZOIMIDE.
- BENZÈNE-SULFONIQUE (Ac.).** Applic. à l'hydrat. du pinène, 3, 139 (*Barbier, Grignard*). — Form. par act. de l'anh. sulfonitrique sur C^6H^6 , 4, 1117 (*Pictet, Karl*). — Act. du chlorure sur l'ac. anthranilique et sur l'ac. anthranoyl-anthranilique, 4, 10, 11 (*Schröter*). — Sels de La, Pr, Di, Y, 4, 218 (*Holmberg*). — Saponificat. alcool. des éth., 4, 486 (*Prætorius*). — Dér. de l'ac. ϵ -aminocaproïque, de l'ac. ζ -aminoheptique, 4, 660 (*v. Braun*). — Dér. des *o* et *p*-aminophénols, 4, 783 (*Tingle, Williams*). — Dér. de div. amines de la série du diphenyle, 4, 927 (*Morgan, Hird*). — Dér. du *n*-tryptophane, 4, 1326 (*Ellinger, Flamaud*). — Sels et dér. *n*-méthylés des benzènesulfonitrilides *o*, *m* et *p*; benzènesulfonitrilides, 4, 1407 (*Opolski*).
- (*Bromo-3-*) (Ac.). Sels de La et Di, 4, 218 (*Holmberg*).
- (*Chloro-3-*) (Ac.). Sels de La, Pr, Di, 4, 218 (*Holmberg*).
- (*Chloro-6-nitro-3-*) (Ac.). Sels de La, Pr, Di, 4, 218 (*Holmberg*).
- (*Diazo-4-*) (Ac.). Act. sur l'adénine, la caféine, la théobromine, la théophylline, l'ac. nucléique, 4, 328 (*Burian*). — Copul. avec l'amino-4'-méthyl-6 et l'amino-2'-méthyl-6- α -stilbazol, avec l'amino-4'- α -stilbazol, 4, 508 (*Ahrens, Luther*).
- (*Nitro-2-*) (Ac.). Réduct. par SnO^2NaH , 4, 1320 (*Goldschmidt, Eckardt*). — Réduct. par $SnCl^2$, 4, 1319 (*Goldschmidt, Sunde*).
- (*Nitro-3-*) (Ac.). Sels de Th, Ce, La, Pr, Nd, Y, Sm, Gd. Applic. au fractionnement des terres rares, 4, 218, 219 (*Holmberg*). — Conduct. électr. des sol. de l'amide dans CH^3NH^+ , 4, 646 (*Franklin, Gibbs*). — Réduct. par SnO^2NaH , 4, 1320 (*Goldschmidt, Eckardt*).
- (*Nitro-4-*) (Ac.). Réduct. par $SnCl^2$, 4, 1319 (*Goldschmidt, Sunde*). — Réduct. par SnO^2NaH , 4, 1320 (*Goldschmidt, Eckardt*).
- (*Nitroso-*) (Ac.). Réduct. par Sn et HCl, 4, 1319 (*Goldschmidt, Sunde*).
- BENZÉNYL-EXO-AZOXIME (Di-).** Form. à part. du chlorure benzhydroxamique. Propr., dichlorh.; act. de PCl^3 , des alcalis, 4, 444 (*Wieland, Bauer*).
- BENZHYDROXAMIQUE (Ac.).** Form. du benzoate par benzoylet. de l'hydroxamoxime-hydrate de l'ac. β -hydroxylaminophénylpropionique, 4, 249 (*Posner*). — Transf. du chlorure en oxyde de benzonitrile, 4, 442 (*Wieland*). — Décomp. spontanée du chlorure, transf. en diLénzén-yloxoazoxime, 4, 443 (*Wieland, Bauer*).
- BENZHYDROXAMIQUE (Di-).** Form. par benzoylet. de la dioxycyanidine, 4, 237. — Form. à part. du chlorure benzhydroxamique, 4, 444 (*Wieland, Bauer*).
- BENZHYDROXIMIQUE (Ac.).** Act. du chlorure sur la pipéridine, 4, 7 (*Ley, Kraft*).
- BENZHYDRYL-5-BARBITURIQUE (PHÉNYL-1.3-) (Di-).** (Ac.). Prép., propr., cond. avec le diazobenzène, le *p*-nitrodiazobenzène, 4, 460, 461, 462 (*Whiteley*).
- — — (*BENZÈNE-AZO-5-*) (Ac.). Prép., propr., 4, 462 (*Whiteley*).
- BENZIDINE.** Applic. à la rech. du sang, 4, 44 (*Schumm*). — Cond. avec CS^2 et NH^3 , la phénylhydrazine, 4, 161 (*Losanitsch*). — Act. de HI sur le dér. *n*-tétraméthylé, 4, 560 (*Goldschmidt*). — Form. du dér. *n*-phé-

- nylé à part. de la triphénylhydrazine; propr., 4, 669 (*Busch, Hobbein*). — Prép. et propr. du dér. *n*-méthylé-*n*-benzènesulfonylé, diazotat., 4, 927 (*Morgan, Iliard*). — Act. de l'ozone, 4, 1385 (*Molinari*). — Form. du dér. *n,n'*-diphénylé par oxydat. de la diphenylamine par H^+O^+ et par électrolyse, 4, 1559 (*Ouchakof*).
- BENZIDINE-DICARBONIQUE-3.3'** (Ac.). Prép. à part. de l'ac. *o*-hydrazobenzonique. Propr., transf. en ac. dichlorodiphénylé-dicarbonique, 4, 1064 (*Schultz, Rohde, Vicari*).
- BENZILE**. Hydrogénat. catalyt., 3, 83 (*Sabatier, Mailhe*). — Form. à part. du diphenyl-4.5-chloro-2-imidazol, 4, 30 (*Biltz*). — Form. de la monoxime par cond. du diazobenzène avec l'isonitrosoacétophénone, 4, 243 (*Borsche*). — Cond. avec la résorcine, 4, 274 (*v. Liebig*). — Couleur des sol., 4, 291 (*Hantzsch, Glower*). — Form. du peroxyde de dioxime à part. de l'oxyde de benzonitrile, 4, 443 (*Wieland*). — Réduct. par SnCl^2 , 4, 446 (*Apitzsch*). — Cond. avec le phénol, 4, 1223 (*v. Liebig, Keim*). — Act. de KOH et de $\text{C}^2\text{H}^5\text{OK}$, 4, 1418, 1419 (*Hantzsch, Glower*).
- (*Méthoxy-4.4'*) (*Di*). Réduct. par SnCl^2 , 4, 446 (*Apitzsch*).
- (*Nitro-2.2'*) (*Di*). Prép., propr., 4, 19 (*Popovici*).
- BENZILIQUE** (Ac.). Cond. avec div. carbures benzéniques, 4, 866, 867 (*Bistrzycki, Mauron*).
- BENZOÏNE**. Form. par act. de Na sur le benzoate d'éthyle, 3, 805, 947, 948 (*Wahl*). — Réduct. par SnCl^2 , 4, 446 (*Apitzsch*). — Form. par act. de la chaleur sur le benzylate de Na, 4, 793 (*Higley*). — Réduct. catalyt. sous pression, 4, 846 (*Ipatief*). — Réduct. Prép. de l'éth. méthyl. Prod. de cond. de la benzoïne avec son dér. méthylé, 4, 921, 922 (*Irvine, Weir*). — Cond. avec l'urée et la diméthylurée, 4, 1520 (*Biltz*).
- (*Méthoxy-4.4'*) (*Di*). Réduct. par SnCl^2 , 4, 446 (*Apitzsch*).
- (*Nitro-2.2'*) (*Di*). Prép. à part. de l'ald. nitrobenzoïque. Propr., 4, 19 (*Popovici*).
- BENZOÏNE (Désoxy-)**. Form. du dér. hydroxylé-4 à part. de l'ac. carbonique-3 corresp.; propr., dér. dibromé, 4, 131 (*Glassner*). — Act. de CHCl^3 et $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$, 4, 261 (*Kœtz, Zœrnig*). — Cond. de $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ et $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ avec les dér. benzyliéniques et isobenzyliéniques, 4, 794, 795 (*Kohler*). — Prép. par réduct. de la benzoïne, 4, 922 (*Irvine, Weir*).
- — (*Méthoxy-4.4'*) (*Di*). Form. à part. de l'anisole par SnCl^2 , 4, 447 (*Apitzsch*).
- BENZOÏNE (ÉTHYL-)** Act. de SnCl^2 , 4, 446 (*Apitzsch*).
- BENZOÏNE (HYDRO-)**. Hydrogénat. catalyt., 3, 83 (*Sabatier, Mailhe*).
- — (*Méthyl-3.3'*) (*Di*). Form. du diésoanh. du dér. dihydroxylé-2.2 par réduct. de l'ald. oxy-2-*m*-toluïque. Propr., 4, 1222 (*Anselmino*).
- BENZOÏNE-CARBONIQUE-3 (Désoxy-)** (Ac.). Prép. du dér. hydroxylé-4 par cond. du chlorure de phénylacétyle avec l'ac. salicylique et AlCl^3 , propr., sels, dér. acétylé, oxime, act. de KOH , 4, 134 (*Glassner*).
- BENZOÏQUE** (Ac.). Benzoate de l'alc. phénylméthylaminoéthylque, 3, 374 (*Gault*). — Infl. de l'éth. sur la transform. de P blanc dissous en P rouge, 3, 408 (*Colson*). — Act. de Na sur l'éth., form. de benzoïne, 3, 805, 947 (*Wahl*). — Anh. mixte benzoylacrylique, 3, 882 (*Bougault*). — Cond. de l'éth. avec l'éth. acétique, 3, 949 (*Wahl*). — Chal. de neutralisat. par l'aniline, l'o et la *p*-toluidine en milieu benzénique, 3, 1012-1019 (*Vignon, Evieux*). — Act. de l'anh. sur la créatine et la créatinine, 4, 5 (*Urano*). — Sulfonation en prés. de Hg, 4, 15 (*Dimroth, v. Schmaedel*). — Dér. des oxy-4 et nitro-3-oxy-4-phénylazoimides, 4, 124 (*Forster, Fiorz*). — Form. par dist. sèche des sulfure et disulfure de benzoyle, de l'ac. thiolbenzoïque, 4, 135 (*Fromm, Schmoldt*). — Comb. de MgBr^+ et Mg^+ avec div. éth., prép., propr., 4, 192 (*Menschutkin*). — Act. de l'anh. sur l'asparagine, 4, 316 (*Sasaki*). — Benzoyl-pyrrolidine, benzoyl- δ -chloro- et δ -iodo-butylamines, 4, 324 (*Braun, Beschke*). — Dibenzozate du dioxy-4.4'-diphénylé, 4, 447 (*Moir*). — Extract. du goudron. Prés., dans le goudron de houille, du benzoate de xylénol, 4, 484 (*Goldschmidt*). — Propr. et nitrat. de la benzoylvanilline, 4, 491 (*Popovici*). — Conduct. élect. des sol. dans HCl et HBr , 4, 647 (*Archibald*). — Prép. de l'o- γ -chloropropylbenzanilide à part. de la tétrahydroquinoline, 4, 661 (*v. Braun*). — Ebullioscopie dans COCl^2 et SO^2 liq., 4, 751 (*Beckmann*). — Dér. de l'o et du *p*-aminophénols, 4, 783 (*Tingle, Williams*). — Form. par act. de la chaleur sur le benzylate de Na, 4, 793 (*Higley*). — Dér. de l'acétylméthylcarbinol, 4, 852 (*Diels, Stephan*). — Déterm. dans les fruits, cidres, etc., 4, 878 (*Reed*). — Benzoate de coco-

- site, **4**, 904 (*Muller*). — Act. de la phényl et de la méthylphénylhydrazine et des α et β -acétylphénylhydrazine sur la dibenzoylhydrazine, **4**, 949, 949 (*Stollé*). — Form. des éth. benzyl. et éthyl. par act. de l'éthylate d'Al sur l'ald. benzoïque, **4**, 983 (*Tichtchenko*). — Ac. dibenzoyléthylazaurorique et dibenzoyléthylloxyazaurorique, **4**, 1053, 1054 (*Wieland*). — Cond. de l'éth. avec le dér. Mg de l'o-iododiméthylaniline, **4**, 1069 (*v. Baeyer, Diehl, Benthelm*). — Cond. de l'éth. avec la dioxy-3.5-o-tolylméthylcétone, **4**, 1151 (*Tambor*). — Comb. de $ZrCl_4$ avec l'ac. et l'éth. éthyl., **4**, 1400 (*Rosenheim, Hertzmann*). — α -Trichloracétyl- β -benzoylhydrazine et α - β -phényltrichloracétyl- β -benzoylhydrazine, **4**, 1613 (*Spiegel*).
- (*Amino-2*). (Ac.). Cond. avec la vinyléthylcétone, **3**, 661 (*Blaise, Maire*). — Act. du chlorure benzène-sulfonique. Dér. benzène-sulfonylés de l'ac. anthranilique et de l'ac. anthranoylanthranilique. Anh. de ce dernier, **4**, 10, 11 (*Schrøter*). — Cond. du dér. *n*-phénylé avec C^6H^5I et $p-CH^3$. C^6H^5I . Prép. et propr. des dér. *n*-diphénylés et *n*-phényl-*n*-*p*-tolylé. Transf. du dér. *n*-diphénylé en phénylacridone, **4**, 11, 12 (*Goldberg, Nimerowsky*). — Transf. de l'éth. méthyl. en thiourée par CS_2 et H^2O^2 , **4**, 315, 316 (*Braun, Beschko*). — Destinée du dér. *n*-diméthylé dans l'org. animal, **4**, 361 (*Hildebrandt*). — C^6 de dissoc.; solub. dans les sol. de div. sels, **4**, 407, 408 (*Lunden*). — Form. du dér. acétylé par oxydat. de la méthyl-2-acétylamino-3-quinoléine, **4**, 518 (*Stark*). — Cond. avec l'ac. β -oxynaphtoïque en prés. de SO^2NaH , **4**, 593 (*Bucherer, Seyde*). — Cond. avec le prune, **4**, 594 (*Grandmougin, Bodmer*). — Prép. du dér. *o*-nitrobenzoylé; réduct. Prép. du dér. *o*-oxybenzoylé à part. de l'*n*-*o*-carboxyphénylphène- β -triazone, **4**, 788 (*Meyer*). — Transf. du dér. *n*-méthylé-nitrosé en ac. nitroso-5-méthylamino-2-benzoïque, **4**, 921 (*Houben, Brassert*). — Cond. avec le chloral, **4**, 1132 (*Wheeler*). — Form. par act. des alcalis sur les colorants indigoides, **4**, 1163 (*Friedlaender*). — Cond. avec le dibromopentane-1.5, **4**, 1218 (*Scholtz, Wassermann*). — C^6 d'affinité des dér. méthylés, **4**, 1287 (*Cumming*). — Cond. avec l'éth. benzoylacétique, **4**, 1517 (*Nie mentowski*).
- (*Amino-3*). (Ac.). Cond. avec le prune, la corréine, **4**, 594 (*Grandmougin, Bodmer*). — Cond. de l'éth. *n*-diméthylé avec C^6H^5MgBr , **4**, 1067 (*v. Baeyer, Diehl*). — Cond. avec le dibromopentane-1.5, **4**, 1218 (*Scholtz, Wassermann*). — C^6 d'affinité des dér. méthylés, **4**, 1287 (*Cumming*).
- (*Amino-4*). (Ac.). Transf. en thiourée par CS_2 et H^2O^2 , **4**, 315, 316 (*v. Braun, Beschko*). — Cond. avec le prune, **4**, 594 (*Grandmougin, Bodmer*). — Cond. de l'éth. avec l'éth. lévulique et CNH_4 , **4**, 874 (*Weber*). — Cond. de l'éth. *n*-diméthylé avec le dér. Mg de l'o-iododiméthylaniline, **4**, 1069 (*v. Baeyer, Benthelm*). — Cond. avec le dibromopentane-1.5, **4**, 1218 (*Scholtz, Wassermann*). — C^6 d'affinité des dér. méthylés, **4**, 1287 (*Johnston*).
- (*Amino-4-chloro-2*). (Ac.). Form. à part. de l'amino-4-dichloro- ω -2-acétophénone, **4**, 492 (*Kunckell, Richartz*).
- (*Amino-2-dibromo-3.5*). (Ac.). Constit., **4**, 488, 489 (*Friedlaender, Laske*).
- (*Amino-4-dinitro-2.5*). (Ac.). Prép. de l'éth. méthyl. *n*-méthylé-nitrosé par nitrat. de l'éth. nitro-3-diméthylaminé-4. Propr., transf. en ac. *n*-méthylé. en ac. oxy-4-dinitro-3.5-benzoïque, **3**, 127, 128, 129. — Prép. et propr. de l'éth. et de l'ac. *n*-nitrométhylé, **3**, 131, 132 (*Reverdin, de Luc*).
- (*Amino-5-oxy-2*). (Ac.). Cond. avec l'ac. oxynaphtoïque-2.3 en prés. de SO^2NaH , **4**, 593 (*Bucherer, Seyde*).
- (*Amino-3.5-oxy-4*). (Di). (Ac.). Prép., propr., chlorh., sulfate, **3**, 593 (*Reverdin*).
- (*Amino-3-nitro-6*). (Ac.). Propr., dér. acétylé, **4**, 441 (*Hewitt, Mitchell*).
- (*Amino-4-nitro-2*). (Ac.). Form. par act. de l'hydrazine sur l'ac. dinitré-2.4. Propr., éth. éthyl; propr. et dér. de l'hydrazide; azide, anilide, **4**, 1212, 1213 (*Curtius, Boltenbach*).
- (*Amino-4-nitro-3*). (Ac.). Nitrat. de l'ac. *n*-diméthylé et de son éth. méthyl., **3**, 126, 127, 130-133. — Prép. et propr. de l'éth. méthyl. *n*-méthylé, **3**, 133 (*Reverdin, de Luc*).
- (*Amino-5-nitro-3*). (Ac.). Form. de l'hydrazide par act. de l'hydrazine sur l'éth. dinitré-3.5. — Propr. et dér. de l'hydrazide; bis-nitro-3-amino-5-dibenzoylhydrazine, **4**, 1211, 1212 (*Curtius, Riedel*).
- (*Amino-2-nitroso-5*). (Ac.). Prép. du dér. *n*-méthylé, propr., transf. en ac. quinone-oxime-carbonique, **4**, 921 (*Houben, Brassert*).

- (*Azo-2.2'*) (Ac.). Form. à part. de l'ald. o-azoxybenzoïque, 4, 305 (*Bamberger*).
- (*Azoxy-4.4'*) (Ac.). Cristaux liq. des éth., 4, 1394 (*Vorländer*).
- (*Bromo-4*) (Ac.). Act. de la méthylphénylhydrazine sur la di-*p*-bromobenzoylhydrazine, 4, 949 (*Stollé*). — Infl. catalyt. de l'éth. sur la dissol. de Mg dans l'alcool, 4, 1200 (*Salkind*).
- (*Bromo-2.5*) (*Di*) (Ac.). Form. par cond. de CCl_4 avec le *p*-dibromobenzène et AlCl_3 , 3, 607 (*Bætsken*).
- (*Bromo-3.5*) (*Di*) (Ac.). Form. à part. de l'ac. aminé-2-dibromé-3.5, 4, 489 (*Friedländer, Laske*).
- (*Chloro-4*) (Ac.). Cond. du chlorure avec C^6H^6 et AlCl_3 , 4, 262 (*Montagne*). — Cond. avec le mononitrile homo-*o*-phthalique, 4, 1220 (*Gyr*).
- (*Chloro-2.5*) (*Di*) (Ac.). Form. par cond. de CCl_4 avec le *p*-dichlorobenzène et AlCl_3 , 3, 607 (*Bætsken*).
- (*Chloro-3.4*) (*Di*) (Ac.). Prép. par cond. de CCl_4 avec le *p*-dichlorobenzène, 3, 607 (*Bætsken*).
- (*Chloro-2.4.6*) (*Tri*) (Ac.). Cond. du chlorure avec C^6H^6 et AlCl_3 , 4, 263 (*Montagne*).
- (*Chloro-4-dinitro-3.5*) (Ac.). Form. à part. de l'ac. amino-4-dinitré-3.5. Propr., act. de l'aniline, 3, 12 (*Reverdin, de Luc*).
- (*Chloro-6-méthoxy-2*) (Ac.). Prép. à part. de l'o-dinitrotoluène. Cond. avec le phénol, l'éth. méthyl. de l'hydroquinone, 4, 704, 705 (*Ullmann, Panchaud*).
- (*Cyano-2*) (Ac.). Form. de l'amide dans l'act. de l'anh. acétique sur la phthalamide. Propr., transf. en phthalimide. Prép. et propr. de l'ac., 4, 13, 14 (*Braun, Tcherniac*).
- (*Diazo-2*) (Ac.). Act. de $(\text{CSN})^2\text{Cu}^2$, de l'ac. thioglycolique, 4, 824 (*Friedländer*).
- (*Ethoxy-4*) (Ac.). Cond. de l'éth. avec MgICH_3 , 3, 321 (*Béhal, Tiffeneau*).
- (*Fluoro-2*) (Ac.). Chaleur de combust. et de form., 3, 1048 (*Swarts*).
- (*Fluoro-3*) (Ac.). Chaleur de combust. et de form., 3, 1048 (*Swarts*).
- (*Fluoro-4*) (Ac.). Chaleur de combust. et de form., 3, 1048 (*Swarts*).
- (*Hydrazo-2.2'*) (Ac.). Transf. en ac. benzidine-dicarbonique, 4, 1064 (*Schultz, Rohde, Vicari*).
- (*Hydrazino-2*) (Ac.). Propr., bromh., 4, 779 (*Acree*).
- (*Iodo-3*) (Ac.). Cond. du chlorure avec le glycolle, 4, 788 (*Johnson, Mcade*).
- (*Iodo-3*) (Ac.). Cond. du chlorure avec le glycolle, 4, 788 (*Johnson, Mcade*).
- (*Iodo-4*) (Ac.). Dér. de l'aniline. Cond. du chlorure avec le glycolle, 4, 788 (*Johnson, Mcade*).
- (*Méthoxy-2*) (Ac.). Cond. de l'éth. avec MgICH_3 , 3, 315 (*Béhal, Tiffeneau*). — Saponificat. de l'éth. méthyl., 4, 33 (*Meyer*). — Cond. de l'éth. méthyl. avec l'éth. diméthyl. de l'orcacétophénone, 4, 1150 (*Tambor*).
- (*Méthoxy-3*) (Ac.). Prép., cond. de l'éth. avec MgICH_3 , 3, 316 (*Béhal, Tiffeneau*). — Cond. de l'éth. avec l'éth. diméthyl. de l'orcacétophénone, 4, 1150. — Cond. de l'éth. avec la dioxy-3.5-*o*-tolylméthylcétone, 4, 1151 (*Tambor*).
- (*Méthoxy-4*) (Ac.). Cond. de l'éth. avec MgICH_3 , 3, 317 (*Béhal, Tiffeneau*). — Vitesse d'éthérif. par HCl alcool., 4, 488 (*Kailan*). — Cond. du chlorure avec l'éth. méthyl. du *p*-crésol et AlCl_3 , 4, 493 (*Auwers, Rietz*). — Cond. de l'éth. avec l'éth. diméthyl. de l'orcacétophénone, 4, 1150 (*Tambor*).
- (*Méthoxy-3.4*) (*Di*) (Ac.) [*VÉRATRIQUE*]. Cond. de l'éth. avec CH^3MgI , 3, 734 (*Béhal, Tiffeneau*). — Cond. du chlorure avec le coumarane, le chromane et AlCl_3 , 4, 503, 504 (*Kostanecki, Lampe, Marschalk*). — Cond. de l'éth. avec l'éth. diméthyl. de l'orcacétophénone, avec la dioxy-3.5-*o*-tolylméthylcétone, 4, 1150, 1151 (*Tambor*).
- (*Méthoxy-3-oxo-4*) (Ac.). Cond. de l'éth. avec CH^3MgI , 3, 733 (*Béhal, Tiffeneau*).
- (*Nitro-2*) (Ac.). Prép. et propr. de la pipéridide, act. de NO^2H , 4, 280 (*Franchimont, v. Rijn, Friedmann*). — Vit. d'éthérif. par HCl et l'alcool, 4, 693 (*Kailan*). — Dér. des ac. anthranilique, anthranoyl et dianthranoylanthraniliques, 4, 788, 789 (*Meyer*). — Réduct. par SnO^2NaH , 4, 1320 (*Goldschmidt, Eckardt*).
- (*Nitro-3*) (Ac.). Prép. et propr. de la pipéridide. Act. de NO^2H , 4, 280 (*Franchimont, v. Rijn, Friedmann*). — Vit. d'éthérif. par HCl et l'alcool, 4, 694 (*Kailan*). — Dér. des *o*- et *p*-aminophénols, 4, 783 (*Tingle, Williams*). — Form. de l'éth. *m*-nitrobenzylique par act. de l'éthylate d'Al sur l'ald. *m*-nitrobenzoïque; propr., 4, 1122 (*Tichtchenko, Soume*). — Réduct. par SnO^2NaH , 4, 1320 (*Goldschmidt, Eckardt*).
- (*Nitro-4*) (Ac.). Transf. de l'amide en *p*-nitraniline par ClOK , 4, 248 (*Weerman*). — Prép. et propr. de

- la pipéridide; act. de NO^3H , **4**, 289 (Franchimont, v. Rijn, Friedmann). — Cond. du chlorure avec l'éth. méthyl. du *p*-crésol, **4**, 493 (Auwers, Riefler). — Vit. d'éthérif. par HCl et l'alcool, **4**, 694 (Kailan). — Dér. des *o*- et *p*-aminophénols, **4**, 783 (Tingle, Williams). — Form. de l'éth. *p*-nitrobenzylique par act. de l'éthylate d'Al sur l'ald. *p*-nitrobenzoïque. Propr., **4**, 1123 (Tichtchenko, Goujof). — Réduct. par SnO^2NaH , **4**, 1320 (Goldschmiedt, Eckardt).
- (Nitro-2.4-) (Di-) (Ac.). Vit. d'éthérif., **4**, 79 (Kailan). — Prép. et propr. de la pipéridide; act. de NO^3H , **4**, 280 (Franchimont, v. Rijn, Friedmann). — Act. de l'hydrazine sur l'ac. et sur l'éth., **4**, 1212 (Curtius, Bollenbach).
- (Nitro-3.5-) (Di-) (Ac.). Vit. d'éthérif., **4**, 79 (Kailan). — Prép. et propr. de la pipéridide, act. de NO^3H , **4**, 280 (Franchimont, v. Rijn, Friedmann). — Dér. de l'aniline, des *o*- et *p*-toluidines, de la diphenylamine, de l' α -naphthylamine, **4**, 788 (Johnson, Meade). — Act. de l'hydrazine sur l'éth.; hydrazide et dér., azide, anilide, **4**, 1211 (Curtius, Riedel).
- (Nitro-) (Tri-) (Ac.). Cond. avec l'aniline en sol. benzénique, **3**, 1029 (Vignon, Evieux).
- (Nitro-3-oxy-4-) (Ac.). Form. par nitrat. direct, **3**, 591 (Reverdin).
- (Nitro-3-oxy-5-) (Ac.). Prép. et propr. de l'azide, de l'anilide, **4**, 1212 (Curtius, Riedel).
- (Nitro-3.5-oxy-4-) (Di-) (Ac.). Form. à part. de l'éth. dinitro-3.5-nitroso-méthylamino-4-benzoïque et à part. de l'ac. amino-4-dinitro-3.5-benzoïque, **3**, 129 (Reverdin, de Luc). — Prép. par nitrat. direct, éth. méthyl., **3**, 591, 592 (Reverdin).
- (Oxy-2-) (Ac.). [SALICYLIQUE]. Cond. de l'éth. avec MgICH^2 , **3**, 315 (Béhal, Tiffeneau). — Solub. du sel de Na dans l'acétone, synth. à part. du phénate de Na, **3**, 798 (v. Charante). — Dos. et sép., **3**, 851 (Bougault). — Vit. d'éthérif. par HCl et l'alc. aqueux, **4**, 13 (Kailan). — Saponif. de l'éth. méthyl., **4**, 33 (Meyer). — Cond. avec le chlorure de phénylacétyle et AlCl^3 , **4**, 134 (Glassner). — Prés. d'un éth. dans l'essence d'américan penny-royal, **4**, 175 (Barrowcliff). — Act. du chlorure acéthydroxamique sur le sel de Na; propr. du dér. oximinoacétyl., **4**, 236 (Wieland). — Dér. ferrique, **4**, 308 (Raschig). — Prép. et propr. du sel de cholestérine, **4**, 311 (Golodetz). — Prép. de l'hydrazide, de l'ac., transf. en ac. salicylurique, **4**, 315 (Bondi). — Cond. avec l'isosulfocyanate d'allyle; prép. et propr. du lallylamide, **4**, 320 (Diels, Beccard). — Rech. dans les vins, **4**, 340 (Dubois). — Cond. avec le dioxy-4.4'-diphénylsulfoxyde, **4**, 439 (Smiles, Bain). — Cond. avec le diazobenzène, le *p*-nitrodiazobenzène et l'*o*-diazotoluène, **4**, 485 (Grandmougin, Guisan, Freimann). — Act. de la phénylhydrazine sur l'éth. méthyl.; phénylhydrazone, propr., sel de pipéridine, **4**, 489 (Schroetter, Flooh). — Solub. de l'éth. phényl. dans div. solvants, **4**, 579 (Seidell). — Conduct. électr. des sol. dans HCl et HBr , **4**, 647 (Archibald). — Phénylation, **4**, 672 (Ullmann, Sponagel). — Cond. du dér. diméthyl. avec l'acétone, **4**, 685 (Sachs, Herold). — Cond. avec le chlorure de diazo-4-phényl-1-méthyl-5-pyrazolone-3, **4**, 719 (Michaelis, Kolclmann). — Form. à part. du phénol par CO^2NaH et CO^2 , **4**, 791 (Brunner). — Cond. de l'amido avec l'ald. benzoïque. Benzylidene-salicylamide tautomère, **4**, 942 (Titherley). — Cond. de l'éth. avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$, **4**, 1067 (v. Baeyer, Diehl). — Sel de Gl , **4**, 1115 (Glassmann). — Non-individualité de la phénylhydrazone, **4**, 1138 (Meyer). — Affinité de fusion de l'éth. phényl. en sol. alcool., **4**, 1281 (Bronstedt). — Applic. à la sép. de Ti de Zr , **4**, 1381. — Applic. à la sép. de Ti et Th , **4**, 1382 (Dittrich, Freund). — Comb. de l'ac. et des éth. méthyl. et éthyl. avec ZrCl^4 , **4**, 1400 (Rosenheim, Hertzmann). — Constit. du benzoate de l'amide, act. du diazométhane, **4**, 1503 (Auwers). — Iodurat. en prés. de borax, **4**, 1557 (Orlon). — Destinée dans le sérum, **4**, 1577 (Jacoby). — Form. dans l'org. à part. de la salicine, **4**, 1581 (Omi). — Act. des réact. de Nessler, Sachsse, Knapp, **4**, 1653 (Rosenthaler).
- (Oxy-3-) (Ac.). Vit. d'éthérif. par HCl et l'alc. aqueux, **4**, 13 (Kailan).
- (Oxy-4-) (Ac.). Act. de la tyrosinase, **3**, 339 (Bertrand). — Nitration, **3**, 591 (Reverdin). — Vit. d'éthérif. par HCl et l'alc. aqueux, **4**, 13 (Kailan). — Act. du chlorure de diazobenzène, **4**, 484, 485 (Grandmougin, Freimann). — Form. à part. du phénol par CO^2NaH et CO^2 , **4**, 790 (Brunner). — *o*-Benzoate de l'amide, **4**, 1504 (Auwers).
- (Oxy-2.4-) (Di-) (Ac.). Vit. d'éthérif., **4**, 79 (Kailan).

(Oxy-2.5-) (Di-) (Ac.). Form. par act. de CO_2NaH et CO_2 sur l'hydroquinone, **4**, 790 (Brunner).

(Oxy-3.5-) (Di-) (Ac.). Vit. d'éthérif., **4**, 79 (Kailan).

(Oxy-3.4-) (Di-) (Ac.). Vit. d'éthérif., **4**, 79 (Kailan).

(Oxy-2-Sulfo-) (Ac.). Comb. avec e borax, **3**, 1050 (Barthe).

(Semicarbazino-2-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 779 (Acree).

(Sulfo-2-) (Ac.). Form. dans la sulfonat. de l'ac. benzoïque en prés. de Hg, **4**, 15, 16 (Dimroth, v. Schmaedel). — Dér. mercurique de l'imide, **4**, 81 (Auld).

(Sulfo-3-) (Ac.). Form. dans la sulfonat. de l'ac. benzoïque en prés. de Hg, **4**, 15, 16 (Dimroth, v. Schmaedel).

(Sulfo-4-) (Ac.). Form. dans la sulfonat. de l'ac. benzoïque en prés. de Hg, **4**, 15, 16 (Dimroth, v. Schmaedel).

(Sulfo-2-) (Ac.). Prép., propr., éth. méthyl., **4**, 824 (Friedlaender).

(Thio-2-) (Ac.). Prép., propr., éth. méthyl., cond. avec l'ac. chloracétique, **4**, 824 (Friedlaender). — Fabricat. industrielle, **4**, 1470 (Rosenberg).

ENZOÏQUE (Ald.). Form. par hydrol. de la sambunigrine, de la prulaurasine, de l'amygdonitrile-glucoside, **3**, 222 (Bourquelot, Hérissey).

Solub. de div. copals, **3**, 459 (Cofsignier). — Acétal de la d-talite, **3**, 496 (Bertrand, Bruneau).

Cond. avec l'azotate d'éthyle et AlCl_3 , **3**, 729 (Bædtker). — Prod. de cond.

avec la phényl-3-isoxazolone-5, **3**, 952 (Wahl, Meyer). — Réact. color.

avec l'huile de sésame et HCl , **3**, 989.

— Réact. color. avec div. phénols et comp. cycliques, **3**, 1038 (Fleig).

Cond. avec l'éth. acétone-dicarbonique et la méthylamine, **4**, 186 (Petrenko-Kritschenko, Lewin).

Comb. avec HgBr_2 et MgI_2 , **4**, 192, 1545 (Menschutkin).

— Iodo-4 et diiodo-2.4-phénylhydrazones, iodo-5-o-tolylhydrazone, **4**, 254 (Fichter, Philipp).

Cond. avec le phénylsuccinate de Na, **4**, 266 (Fichter, Latzko).

Cond. avec l'ac. phénylaminorhodanique, **4**, 260 (Andreasch).

Cond. avec les ac. α et β -naphtylrhodaniques, avec l'ac. p-éthoxyphénylrhodanique, **4**, 261, 262 (Wagner).

— Stabilité du comp. bisulfurique, **4**, 300 (Kerp).

— Coeff. de frottement interne, solub. de $(\text{C}^3\text{H}_5)_4\text{NI}$ et conduct. électr. des sol., **4**, 408, 405 (Walden).

— Act. sur NH_4OH en prés. de HCl , **4**,

453 (Lapworth). — Cond. avec l' α -picoline, **4**, 517 (Löffler, Gruner).

Cond. avec l'éth. méthyl. de la monoxime du diacétyle, **4**, 577 (Diels, Stern).

Cond. avec la phényltriazine, **4**, 603 (Dimroth).

— Act. de NaOCl sur l'azine. Form. des acétals amyl. et éthyl. par act. des nitrites corresp. sur l'azine, **4**, 691, 692 (Franzen, Zimmermann).

Cond. avec le phénylacétate de Na, **4**, 696 (Zincke, Geibel).

Cond. de la phénylhydrazone et de la p-bromophénylhydrazone avec la phénylazoimide, **4**, 721 (Dimroth, Merzbacher).

Cond. avec la tétrachloro-o-quinone, **4**, 784 (Jackson, Mc Laurin).

Réduct. catalyt. sous pression, **4**, 846 (Ipatiew).

Cond. avec l'éth. bromoisobutyrique et div. autres éth. bromés en prés. de Mg, **4**, 854 (Tsellner, Reformatsky).

Cond. avec la salicylamide; benzylidène-salicylamide tautomère, **4**, 942 (Titherley).

— Act. de l'éthylate d'Al, **4**, 983 (Tichtchenko).

Cond. avec les ac. thio-acétique, thio-2-propionique, **4**, 1050 (Holmberg, Mattisson).

Cond. avec la m-ditolylidihydrazone-4.4', **4**, 1064 (Schultz, Rohde, Vicari).

Form. à part. de l'amide α -bromophénylacétique, **4**, 1128 (Mossler).

Cond. avec l'éth. acétone-dicarbonique et NH_3 , **4**, 1154 (Petrenko-Kritschenko, Tsonef).

Cond. avec la p-xyldine, **4**, 1216 (Schultz, Péteny).

Cond. avec le mononitrile homo-o-phthalique, **4**, 1219 (Gyr).

Hydrazone de la naphylène-hydrazine-2.3, **4**, 1221 (Franzen).

Cond. avec les dér. Mg du triphénylchlorométhane, **4**, 1424, 1425 (Schmidlin).

Cond. avec l'éth. acétone-dicarbonique en prés. de CH_3NH_2 , **4**, 1433, 1434 (Petrenko-Kritschenko, Lewin).

Cond. avec la phénylisocrotophénone, **4**, 1499 (Wieland, Stenzel).

Form. à part. de l'ac. phénylaminooacétique pendant la ferment. alcool. du sucre, **4**, 1531 (Ehrlich).

Cond. avec le bromure d'isopropylacétyle-Mg, **4**, 1543 (Kalinine).

Toluène-azo-m-tolylhydrazone, **4**, 1614 (Træger, Warnecke, Schaub).

Cond. avec l'ac. benzène-azo-phénylhydrazine- β -sulfonique, **4**, 1615 (Træger, Berlin, Franke).

Cond. de la synoxime avec l'isonitrosoacétone, **4**, 1649, 1650 (Diels, Sasse).

— (Amino-2-) (Ald.). Cond. avec l'acétylacétone, **4**, 518 (Stark).

— (Amino-4-) (Ald.). Réact. color. du dér. n-diméthylé avec l'indol en

- prés. de HCl, **3**, 752. — Réact. du dér. *n*-diméthylé avec l'indol, le scatol et HCl, **3**, 880 (*Denigès*). — Réact. avec la phloroglucine et HCl, **3**, 880 (*Gautier*). — Cond. du dér. *n*-diméthylé avec la phényl-3-isoxazalone-5, **3**, 953 (*Wahl, Meyer*). — Réact. color. du dér. *n*-diméthylé avec l'huile de sésame et HCl, **3**, 939. — Réact. color. du dér. *n*-diméthylé avec div. phénols et comp. cycliques, **3**, 1038 (*Fleig*). — Cond. du dér. *n*-diméthylé avec la dibenzylcétone et la benzylméthylcétone, **4**, 130 (*Mayerhofer*). — Cond. du dér. *n*-diméthylé avec l'ac. phénylaminorhodanique, **4**, 261 (*Andreasch*). — Cond. du dér. *n*-diméthylé avec div. dér. organo-Mg, **4**, 1495 (*Sachs, Weigert*). — Cond. du dér. *n*-diméthylé avec la diméthyl-2.6-quinoléine, la méthyl-9-acridine, **4**, 1568 (*Porai-Kochitz*).
- (*Amino-2.4*) (*Di*) (Ald.). Prép. du dér. *n*-tétraméthylé. Propr., picrate, semicarb., hydrazono, réact. avec la phloroglucine, copul., avec le nitro-3-diazobenzène, **4**, 1143 (*Sachs, Apenzeller*).
 - (*Azoxy-2.2'*) (Ald.). Form. à part. du produit de réduct. de l'ald. *o*-nitrobenzoïque. Propr., dér., act. de la lumière, **4**, 304, 305 (*Bamberger*).
 - (*Bromo*) (Ald.). Infl. catalyt. sur la dissol. de Mg dans l'alcool, **4**, 1200 (*Salkind*).
 - (*Bromo-5-oxy-2*) (Ald.). Cond. avec l'acétone, **4**, 495 (*Fabinyi, Széki*).
 - (*Chloro-2*) (Ald.). Cond. avec le mononitrile homo-*o*-phtalique, **4**, 1220 (*Gyr*).
 - (*Chloro-3*) (Ald.). Cond. avec le mononitrile homo-*o*-phtalique, **4**, 1220 (*Gyr*). — Hydrazono de la naphtylène dihydrazine-2.3, **4**, 1224 (*Franzen*).
 - (*Ethoxy-4*) (Ald.). Cond. avec C^2H^5MgI , **3**, 305 (*Béhal, Tiffeneau*).
 - (*Iodo-4*) (Ald.). Phénylhydrazono, **4**, 254 (*Fichter, Philipp*).
 - (*Méthoxy-4*) (Ald.). Cond. avec $MgIC^2H^5$, **3**, 305 (*Béhal, Tiffeneau*). — Réact. color. avec l'ac. cholaïque, les cholestérines et phytostérines, **3**, 887 (*Wille, Derrien*). — Prod. de cond. avec la phényl-3-isoxazalone-5, **3**, 955 (*Wahl, Meyer*). — Réact. color. avec l'huile de sésame et HCl, **3**, 989. — Réact. color. avec div. phénols et comp. cycliques, **3**, 1038 (*Fleig*). — Réact. color. avec les ac. biliaires, les albuminoïdes, les cholestérines, **3**, 1183, 1184 (*Ville, Derrien*). —
- Coeff. de frottement interne, solub. de $(C^2H^5)_4NI$ et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Infl. de l'oxime syn sur le pouv. rot. de div. tartrates et malates, **4**, 413 (*Patterson, Millau*). — Cond. avec div. éth. bromés et Mg, **4**, 854 (*Tseltner, Reformatsky*). — Cond. avec $BrMgC\equiv CMgBr$, **4**, 1203 (*Iot-sich*). — Propr. de l'anile, **4**, 1496 (*Anselmino*). — Benzène-azophénylhydrazono, **4**, 1615 (*Trøger, Berlin, Franke*).
- (*Méthoxy-2.5*) (*Di*) (Ald.). Prép. par cond. de l'hydroquinone diméthyl. avec $CNH.HCl$ et $AlCl^3$. Propr., cond. div., **4**, 9 (*Kauffmann, Burr*). — Prép., propr., colorat., **4**, 72 (*Kauffmann*). — Colorat., **4**, 85 (*Hantzsch*).
 - (*Méthoxy-3.4*) (*Di*) (Ald.). [VÉRA-TRIQUE]. Prép., **4**, 919 (*Decker, Koch*).
 - (*Méthoxy-4-oxy-2*) (Ald.). Cond. avec l' α -hydrindone, la diméthoxy-5.6- α -hydrindone, **4**, 180, 181 (*Perkin, Robinson*).
 - (*Nitro-2*) (Ald.). Réact. color. avec l'huile de sésame et HCl, **3**, 989. — Réact. color. avec div. phénols et comp. cycliques, **3**, 1038 (*Fleig*). — Transf. en dinitrobenzoïne, **4**, 19 (*Popovich*). — Cond. avec l'ac. malonique, **4**, 31 (*Meyer*). — Réduct., **4**, 303 (*Bamberger*). — Comb. avec la diméthyl-2.6-pyridine, **4**, 507 (*Ahrens, Luther*). — Form. à part. du dér. mercurique du nitro-2-toluène, **4**, 858 (*Reissert*). — Cond. avec la γ -picoline, **4**, 945 (*Lewensohn*). — Transf. en chlorure d'*o*-nitrobenzylidène. Propr. de l'acétal diéthylique, **4**, 998 (*Kliegl*). — Act. de l'éthylate d'Al, **4**, 1123 (*Tichtchenko, Goujof*). — Cond. avec le mononitrile homo-*o*-phtalique, **4**, 1220 (*Gyr*). — Réduct. par $SnCl^2$, **4**, 1319 (*Goldschmidt, Sunde*). — Réduct. par SnO^2NaH , **4**, 1320 (*Goldschmidt, Eckardt*).
 - (*Nitro-3*) (Ald.). Réact. color. avec l'huile de sésame et HCl, **3**, 989. — Réact. color. avec div. phénols et comp. cycliques, **3**, 1038 (*Fleig*). — Infl. sur le pouv. rotat. du malate de propyle, **4**, 413 (*Patterson, Millau*). — Cond. avec l'éth. malonique, **4**, 934 (*Kötz*). — Act. de l'éthylate d'Al, **4**, 1122 (*Tichtchenko, Soume*). — Cond. avec la *p*-xylydine, **4**, 1217 (*Schultz, Péteny*). — Réduct. par $SnCl^2$, **4**, 1319 (*Goldschmidt, Sunde*). — Toluène-azo-*m*-tolylhydrazono, **4**, 1614 (*Trøger, Warnecke, Schaub*). —

- Benzène-azo-phénylhydrazone, **4**, 1615 (*Troeger, Berlin, Franke*).
 — (Nitro-4-) (Ald.). Réact. color. avec l'huile de sésame et HCl, **3**, 989.
 — Réact. col. avec div. phénols et comp. cycliques, **3**, 1038 (*Fleig*).
 — Cond. avec la diméthyl-2,6-pyridine, **4**, 507 (*Abrens, Luther*).
 — Act. sur l'éthylate d'Al, **4**, 1123 (*Titchchenko, Goujof*). — Cond. avec la *p*-xylidine, **4**, 1217 (*Schultz, Pétény*). — Cond. avec la diméthyl-2,6-quinoléine, la méthyl-9-acridine, **4**, 1568 (*Porai-Kochitz*).
 — Toluène-azo-*m*-tolylhydrazone, **4**, 1614 (*Troeger, Warnke, Schaub*).
 — Benzène-azo-phénylhydrazone, **4**, 1615 (*Troeger, Berlin, Franke*).
 — (Nitro-2,4-) (Di-) (Ald.). Cond. avec les naphtylaminés et les nitro-phénols, **4**, 317 (*Sachs, Brunetti*).
 — Form. du tétraméthyl-diamino-2,4-anile par cond. du dinitro-toluène-2,4-avec la *p*-nitrotétraméthyl-*m*-phénylène-diamine. Propr., **4**, 1133 (*Sachs, Appenzeller*).
 — (Nitro-3-oxy-2-) (Ald.). Cond. avec l'acétone, **4**, 495 (*Fabinyi, Széki*).
 — (Nitro-5-oxy-2-) (Ald.) Cond. avec l'acétone, **4**, 495 (*Fabinyi, Széki*).
 — (Nitroso-4-) (Ald.) Cond. avec les nitranilines, **4**, 782 (*Alway, Gortner*).
 — (Oxy-2-) (Ald.). Const., **3**, 554 (*Reychler*). — Prod. de cond. avec la phényl-3-isoxazolone-5, **3**, 953 (*Wahl, Meyer*). — Réact. color. avec div. phénols et comp. cycliques, **3**, 1038 (*Fleig*). — Applic. à la recherche des alc. sup. dans les spiriteux, **4**, 59 (*Kreis*). — Cond. avec l' α -hydrinone, **4**, 180 (*Perkin, Robinson*). — Cond. avec l'ac. phénylamino-rhodanique, **4**, 261 (*Andréasch*). — Transf. en ald. dihydroxylée-2,5 par le réactif de Caro, **4**, 313 (*Neubauer, Flatow*).
 — Coeff. de frottement interne, solub. de (C¹⁴H¹⁴)^{NI} et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Cond. avec la naphtylène-dihydrazine-1,2, **4**, 1224 (*Franzen*).
 — Comb. avec ZrCl⁴, **4**, 1400 (*Rosenheim, Hentzmann*). — Propr. de l'anile, dér. méthoxylé, cond. avec CH³MgI, **4**, 1496 (*Anselmino*). — Sulfate de toluène-azo-*m*-tolylhydrazone, **4**, 1614 (*Troeger, Warnke, Schaub*). — Benzène-azo-phénylhydrazone, **4**, 1615 (*Troeger, Berlin, Franke*).
 — (Oxy-3-) (Ald.). Cond. avec le mononitrile homo-*o*-phtalique, **4**, 1220 (*Gyr*).
 — (Oxy-4-) (Ald.). Cond. avec MgI²C¹⁴, **3**, 303 (*Béhal, Tiffonau*). — Prod. de cond. avec la phényl-3-isoxazolone-5, **3**, 954 (*Wahl, Meyer*). — Réact. color. avec l'huile de sésame et HCl, **3**, 989. — Réact. color. avec div. phénols et comp. cycliques, **3**, 1038-1045 (*Fleig*).
 — (Oxy-2,5-) (Di-) (Ald.). Prép. à part. de l'ald. salicylique. Cond. avec l'ac. hippurique, **4**, 313 (*Neubauer, Flatow*).
 BENZOÏQUE (Azoxy-2,2-) (Ac.-Ald.). Form. à part. du prod. de réduct. de l'ald. *o*-nitrobenzoïque; propr., sels, oxydat. **4**, 304, 305 (*Bamberger*).
 BENZOÏQUE (Azoxy-2,2-) (Ac.-Ald.). Form. à part. de l'ac.-alc. corresp., propr., hydrazone, **4**, 305 (*Bamberger*).
 BENZOÏQUE (BENZÈNE-AZO-3-) (Ac.). Propr. du dér. dinitré-4,3'-hydroxylé-4, **4**, 441 (*Hewitt, Mitchell*). — Form. du dér. oxy-4 par cond. du diazobenzène avec l'ac. *p*-oxybenzoïque. Propr. dér. acétylé, **4**, 485 (*Grandmougin, Freimann*). — Réduct. du dér. nitré-2-oxy-4' par l'hydrosulfite, **4**, 866 (*Grandmougin, Guisan*). — Réduct. du dér. oxy-6-nitré-2' à l'hydrosulfite, **4**, 1225 (*Grandmougin*).
 BENZOÏQUE (BENZÈNE-AZO-3-) (Ald.). Prép. du dér. nitré-4'-hydroxylé-4, **4**, 441 (*Hewitt, Mitchell*).
 BENZOÏQUE (BENZÈNE-AZO-4-) (Ald.). Form. des dér. *m* et *p*-nitrés par cond. de la *p*-nitrosobenzald. avec les *m* et *p*-nitranilines, propr., dér., **4**, 782 (*Alway, Gortner*).
 BENZOÏQUE (BENZÈNE-AZO-3,5-) (Bis-) (Ac.) Prép. et propr. du dér. oxy-6, dér. acétylé, **4**, 485 (*Grandmougin, Guisan, Freimann*).
 BENZOÏQUE (IMINO-) (Eth.). Applic. à la prép. des acétals de cétones, **4**, 1127 (*Reitter, Hess*). — Cond. avec l'éth. animoacétique, **4**, 1239. — Cond. avec l'ac. isatique, **4**, 1248 (*Finger*). — Cond. du chlorure avec la benzamidine, **4**, 1491 (*Ley, Muller*).
 BENZOÏQUE (MERCURI-) (Ac.). Form. dans la sulfonat. de l'ac. benzoïque en prés. de Hg, **4**, 15 (*Dimroth, v. Schmaedel*).
 BENZOÏQUE (6- PHÉNYLTHIOSEMICARBAZINO-2-) (Ac.). Prép. de l'anil. à part. du sel de K, **4**, 779 (*Acree*).
 BENZOÏQUE (Thio-) (Ald.). Form. de β -trithiobenzald. par act. de Na²S sur le chlorure de benzyldène, **4**, 136 (*Fromm, Schmoldt*). — Form. de polym. par act. de KSH sur le

- chlorure de benzylidène, 4, 1433 (*Fromm, Schmoldt*).
- BENZOÏQUE (THIOL-) (Ac.)**. Form. par act. de KOH sur le disulfure de benzoyle. Dist. sèche, 4, 135 (*Fromm, Schmoldt*). — Cond. avec le sulfocyanate diphenylcarbamique, 4, 779 (*Johnson, Levy*). — Distillat. sèche du sel de Na; oxydat., 4, 1432 (*Fromm, Schmoldt*).
- BENZOÏQUE (THIOL-THIONE-) (Ac.)**. Act. du ferricy. de K, de I; transf. en disulfure de thiobenzoyle. Dist. du sel de Pb, 4, 135. — Sel de Pb, disulfure, propr., 4, 1432 (*Fromm, Schmoldt*).
- BENZOÏQUE (THIONE-) (Ac.)**. Form. de l'anilide par act. de l'aniline sur l'ac. dithiobenzoïque, 4, 136 (*Fromm, Schmoldt*).
- BENZONITRILE**. Coeff. de frottement interne; solub. de $(C^6H^5)_3NI$ et conduct. électr. des sol., 4, 403, 405 (*Walden*). — Prép. et propr. de l'oxyde, polymérisat.; act. de HCl, réduct., act. des dér. organo-Mg, 4, 442, 443 (*Wieland*). — Comb. avec $PtCl_4$, 4, 445 (*Hoffmann, Bugge*). — Form. par act. de NH_4OH sur l'ald. benzoïque en prés. de HCl, 4, 453 (*Lapworth*). — Dér. platiniques, 4, 1492 (*Ramberg*).
- BENZOPHÉNONE**. Réact. color. avec l'huile de sésame et HCl, 3, 987 (*Fleig*). — Cond. avec l'iodothio-phène-Mg, 3, 1053 (*Thomas*). — Transf. de l'oxime, 4, 131 (*Konovalof, Miller*). — Form. de l'oxime par act. de CH_3MgI sur l'oxyde du benzonitrile, 4, 443 (*Wieland*). — Cond. avec les phényl-4 et *p*-tolyl-1-amino-4-méthyl-5-pyrazolones-3, 4, 718, 719 (*Michaelis, Kotelmann*). — Cond. avec l'éth. bromacétique et Zn, 4, 919 (*Rupe, Busolt*). — Constit. du prod. de cond. avec la durée, 4, 949 (*Stollé*). — Act. des dér. Mg des bromures tert. de butyle et d'amyle, 4, 981 (*Konovalof, Miller, Titchchenko*). — Act. de O_3 , 4, 1385 (*Molinari*).
- (*Amino-4*). Prép. et propr. du dér. *n*-diméthylé, iodométhylate, réduct., cond. avec le dér. Mg de la iodo-2-diméthylaniline, 4, 1068 (*v. Baeyer, Diehl, Bentheim*). — Cond. du dér. *n*-méthylé avec CH_3MgI , 4, 1418 (*Fecht*).
- (*Amino-2.2'*) (*Di*). Prép. et propr. du dér. *n*-tétraméthylé, 4, 1068. — Cond. du dér. *n*-tétraméthylé avec C^6H^5MgBr , 4, 1069 (*v. Baeyer, Diehl, Bentheim*).
- (*Amino-3.3'*) (*Di*). Prép., propr. dér. *n*-tétraméthylé, 4, 1068 (*Baeyer, Diehl, Bentheim*).
- (*Amino-3.4'*) (*Di*). Propr., transf. en dér. dihydroxylé, 4, 1067. — Prép. et propr. du dér. *n*-tétraméthylé, chlorh., chloroplat., réduct. 4, 1068 (*v. Baeyer, Diehl, Bentheim*).
- (*Amino-4.4'*) (*Di*). Cond. du dér. *n*-tétraméthylé avec CH_3MgI , 4, 1418 (*Fecht*).
- (*Bromo-2.4*) (*Di*). Form. par cond. de C^6H^5COCl avec le *m*-dibromobenzène, 3, 607, 608 (*Baesen*).
- (*Bromo-3.4*) (*Di*). Form. par cond. de C^6H^5COCl avec l'*o*-dibromobenzène et $AlCl_3$, 3, 607, 608 (*Baesen*).
- (*Bromo-3-oxo-4*). Prép., propr., cond. avec $C^6H^5Br^3$ Propr. de l'éth. brométhyl., 4, 502, 503 (*Kostanecki, Lampe, Marschalk*).
- (*Bromo-3.5-oxo-4*) (*Di*). Prép., propr., 4, 502 (*Kostanecki, Lampe, Marschalk*).
- (*Chloro-4*). Prép., transf. en pinacone, 4, 262 (*Montagne*).
- (*Chloro-2.4*) (*Di*). Form. par cond. de C^6H^5COCl avec le *m*-dichlorobenzène et $AlCl_3$, 3, 607, 608 (*Baesen*).
- (*Chloro-3.4*) (*Di*). Form. par cond. de C^6H^5COCl avec l'*o*-dichlorobenzène et $AlCl_3$, 3, 607, 608 (*Baesen*).
- (*Chloro-2.4.2.4'*) (*Tetra*). Form. par cond. de CCl_4 avec le *p*-dichlorobenzène et $AlCl_3$, 3, 607 (*Baesen*).
- (*Chloro-3.4.3.4'*) (*Tetra*). Form. par cond. de CCl_4 avec le *p*-dichlorobenzène et $AlCl_3$, 3, 607 (*Baesen*).
- (*Chloro-2.4.6*) (*Tri*). Prép., propr., 4, 263 (*Montagne*).
- (*Chloro-3-oxo-4*). Cond. du dér. sodé avec $C^6H^5Br^3$. Propr. de l'éth. brométhyl., 4, 502 (*Kostanecki, Lampe, Marschalk*).
- (*Nitro-3.3'*) (*Di*). Prép., propr., réduct., 4, 1068 (*v. Baeyer, Diehl, Bentheim*).
- (*Oxy-4*). Bromurat., 4, 503. — Prép. de l'éth. brométhyl., propr., 4, 503 (*Kostanecki, Lampe, Marschalk*).
- (*Oxy-2.4'*) (*Di*). Cond. avec C^6H^5MgBr , 4, 1067 (*v. Baeyer, Diehl, Bentheim*).
- (*Oxy-3.3'*) (*Di*). Propr., cond. avec C^6H^5MgBr , 4, 1068 (*v. Baeyer, Diehl, Bentheim*).
- (*Oxy-3.4'*) (*Di*). Prép., propr., cond. avec C^6H^5MgBr , 4, 1067 (*v. Baeyer, Diehl, Bentheim*).

ENZOPHÉNONE (BENZYL-2-). Prép. et propr. du dér. *p,p'*-tétraméthyl-diaminé, **3**, 1180 (*Guyot, Pignet*).
ENZOPINACOLINE. Form. des dér. dichlorés 4.4' à part. de la dichloro-4.4'-benzopinacone; constit., **4**, 263 (*Montagne*). — Form. par cond. du magnésien β du triphénylchlorométhane avec l'ald. benzoïque, **4**, 1424 (*Schmidlin*). — Form. par cond. de l' α -triphénylméthyle-MgCl avec le benzoate d'éthyle, **4**, 1426 (*Tschitschibabine*).
ENZOPINACOLIQUE (Ale). Act. du chlorure d'acétyle, **3**, 212 (*Delacere*).
ENZOPINACONE. Isomérisat. du dér. dichloré-4.4' en pinacoline, **4**, 263 (*Montagne*).
ENZOPURPURINE. Examen ultramicroscopique des sol., **3**, 1091 (*Pellet-Jolivet, Anderson*).
BENZOYLACÉTIQUE (Ac.). Prép. des éth. éthyl. et méthyl., propr. et dér. de ce dernier. — Prép. et propr. de l'éth. isobutyl., **3**, 805. — Prép., propr. et dér. nitrés de l'éth. méthyl. Transf. en éth. isobutyl., propr., **3**, 949 (*Wahl*). — Réact. color. avec l'huile de sésame et HCl, **3**, 987 (*Fleig*). — Cond. avec le xanthidrol, **3**, 1077 (*Fosse*). — Form. du nitrile isonitré par act. du nitrile d'amyle sur le benzacétodinitrile, **4**, 247 (*Lublin*). — Coeff. de frottement interne de l'éth. éthyl., solub. de $(C^6H^5)_4NI$ et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Cond. de l'éth. avec l'hydrazine, **4**, 1085 (*Rassmann*). — Cond. de l'éth. avec la naphtylène-dihydrazine-2.3, **4**, 1224 (*Franzen*). — Cond. de l'éth. avec l'ac. anthranilique, **4**, 1517 (*Niementowski*).
BENZOYLACÉTIQUE (BENZÈNE-Azo-) (Ac.). Propr. de l'éth. et de l'éth. *p'*-nitré, **3**, 805. — Prép. et propr. de l'éth. méthyl.; de l'éth. méthyl. et de l'ac. *p'*-nitrés, **3**, 950 (*Wahl*).
BENZOYLACÉTIQUE (HYDRO-) (HEXA-) Voy. CYCLOHEXYLCARBONYLACÉTIQUE.
BENZOYLACÉTIQUE (IMINO-) (Eth.). Act. du nitrile d'amyle, **4**, 247 (*Lublin*).
BENZOYLACÉTONE. Hydrogénat. catalyt., **3**, 83 (*Sabatier, Mailhe*). — Cond. avec le xanthidrol, **3**, 1077 (*Fosse*). — Cond. avec la naphtylène-dihydrazine-2.3, **4**, 1224 (*Franzen*). — Cond. avec l'*o*-phénylène-diamine, **4**, 1239 (*Thiele, Steimmig*). — (*Isonitré*). Cond. avec l'hydrazine, **4**, 600. — *p*-Nitrophénylhydrazone, **4**, 601 (*Sachs, Asleben*).

— (*Méthoxy-2-*). Prép. par cond. du salicylate diméthyl. avec l'acétone. Propr., dér. isonitré; cond. avec le *p*-nitrodiazobenzène, la nitrosodiméthylaniline; transf. en *o*-méthoxyphényltriméthylbutane, **4**, 685, 686 (*Sachs, Hérolid*).
 — (*Méthoxy-2.4-*) (*Di-*). Prép. par cond. de la diméthoxyacétophénone avec l'éth. acétique. Propr., dér. isonitré, cond. avec le *p*-nitrodiazobenzène, la nitrosodiméthylaniline. Transf. en diméthoxyphényltriméthylbutane, **4**, 686, 687 (*Sachs, Hérolid*).
BENZOYLACÉTONE (BENZÈNE-Azo-). Prép. et propr. des dér. *o*-méthoxylé-*p'*-nitré et diméthoxylé-2.4-*p'*-nitré, **4**, 686, 687 (*Sachs, Hérolid*).
BENZOYL- β -ACRYLIQUE (Ac.). Form. à part. de l'ac. phénylisocrotonique par I et CO^2Na^2 , **3**, 182. — Prép. des anh. mixtes aromat., **3**, 882. — Transf. en ac. diphenacylacétique par act. des alcalis et par cond. avec l'acétophénone, **3**, 1155 (*Bougault*).
BENZOYLAMINO-ACÉTIQUE (Di-) (Ac.). Prép. et propr. du dér. nitré, **4**, 788 (*Johnson, Meade*).
BENZOYLAMINO- α -CAPROÏQUE (Ac.). Synth. et propr. du nitrile, **4**, 660 (*Braun*).
BENZOYLAMINO-GUANIDINE (PHÉNYL-) (Di-). Prép. propr., transf. en triazol, **4**, 280 (*Busch, Brandt*).
BENZOYLAMINO-GUANIDINE (o-TOLYL-) (Di-). Prép., propr., transf. en triazol, **4**, 280, 281 (*Busch, Brandt*).
BENZOYLAMINO-GUANIDINE (p-TOLYL-) (Di-). Prép., propr., transf. en triazol, **4**, 281 (*Busch, Brandt*).
BENZOYLAMINO-PIVALIQUE (Ac.). Prép., propr., **4**, 480 (*Kohn, Schmidt*).
BENZOYLAZOMÉTHINE (ACÉTYL-) (n-PHÉNYL-). Prép. des dér. *o*-méthoxylé- et diméthoxylé-2.4- *p'*-diéthylaminé par cond. de la nitrosodiméthylaniline avec les méthoxy-2 et diméthoxy-2.4-benzoylacétone. Propr., transf. en méthoxy-2 et diméthoxy-2.4-phényl-triméthylbutanes, **4**, 686, 687 (*Sachs, Hérolid*).
BENZOYLBENZÈNE (Di-). Voy. BENZO-PHÉNONE (BENZOYL-)
o-BENZOYLBENZOÏQUE (Ac.). Eth. du dér. *p*-diméthylaminé. Propr., act. de C^6H^5MgBr , **3**, 1179 (*Pérard*). — Cond. avec le phénol, **4**, 1067 (*v. Baeyer, Diehl*). — Act. de l'aniline sur l'ac. et le chlorure. Propr. du pseudo-anilide et de l'anilide, **4**, 1139, 1140. — Eth. méthyl. de la pseudo-anilide, **4**, 1147 (*Meyer*).
p-BENZOYLBENZOÏQUE (Ac.). Prép. à part. de la *p*-tolylphénylcétone. Act. de l'aniline sur l'ac. et le chlorure.

- Prop. de l'anilide, 4, 1139, 1140 (*Meyer*).
- BENZOYL- γ -BUTYRIQUE** (β -PHÉNYL-). Form. par oxydat. de l'éthylidène-1-diphényl-3.5-cyclohexène-2. Prop., éth. méthyl., 4, 800 (*Kohler, Dover*).
- BENZOYL-CYANAMIDE**. Dér. mercurique, 4, 81 (*Auld*).
- BENZOYLE** (Chlorure). Cond. avec les *o*- et *m*-dichlorobenzènes et AlCl_3 , 3, 607 (*Bæcken*). — Cond. avec le trichlorobenzène-1.3.5 et AlCl_3 . Cond. avec le naphthalène et AlCl_3 , 4, 263 (*Montagne*). — Cond. avec le bromo-2-phénol, 4, 502. — Cond. avec le coumarane et AlCl_3 , 4, 503 (*Kostanetski, Lampe, Marschalk*). — Act. sur l'hydrosulfite de Na en prés. ou non de pyridine; act. sur SO_3Na^2 et la pyridine, sur SO^2 et la pyridine, 4, 585, 586 (*Binz, Marx*). — Cond. avec ZnICH^2 et ZnIC^2H^2 , 4, 1018 (*Iotsitch*). — Comb. avec MgBr^2 , 4, 1608 (*Menschutskine*).
- BENZOYLE** (Disulfure). Act. de KOH . Distillat. sèche, 4, 135 (*Fromm, Schmoldt*). — Form. par act. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{COCl}$ sur l'hydrosulfite de Na, 4, 586 (*Binz, Marx*). — Form. à part. du thiolbenzoate de Na; act. de KOH , 4, 1432 (*Fromm, Schmoldt*).
- BENZOYLE** (Sulfure). Dist. sèche, 4, 135. — Prép., 4, 1432 (*Fromm, Schmoldt*).
- BENZOYLE** (Tris-cyanure). Prép. propr., réact. et dér. div., 4, 1114-1116 (*Diels, Stein*).
- BENZOYLE** (Thio-) (Disulfure). Prép. à part. de l'ac. thiolthionebenzoïque. Prop., act. de KOH alcool., de l'aniline, 4, 136, 137 (*Fromm, Schmoldt*).
- BENZOYLE-ACÉTYLE**. Form. de l'oxime par cond. du diazobenzène avec l'isonitroso-acétone, propr. — Form. des oximes des dér. méthoxylés 2. et 4 par cond. des méthoxy-diazobenzènes avec l'isonitrosoacétone, propr., 4, 243 (*Borsche*).
- BENZOYLE-PHÉNYLE** (Sulfure). Form. par act. de KOH sur le nitrate de benzyle en prés. de phénylmercaptan, 4, 848 (*Carlson*).
- BENZOYLFORMIQUE** (Ac.). Éthérifcat. par HCl alcool., 4, 1138 (*Kailan*).
- BENZYL-MÉTHANE** (ACÉTYL-DI-). Cond. avec le diazobenzène, le *p*-nitro et le *p*-bromodiazobenzène, 4, 1134 (*Dimroth, Hartmann*). — Act. de NH_3 aq. sur la forme cétonique, transf. en forme émol., 4, 1385 (*Michael, Harold*).
- — (BENZÈNE-AZO-). Prép. et propr. du dér. *p*-nitré, 4, 668 (*Dimroth*). —
- Prép. propr., dér. *p*-bromé, *p*-nitro transf. en hydrazones, 4, 1134, 1135 (*Dimroth, Hartmann*).
- BENZOYLMÉTHANE** (DI-). Cond. avec le phénylazo-imide, 4, 330 (*Dimroth, Frisoni, Marshall*). — Cond. avec le *p*-bromodiazobenzène, 4, 1134 (*Dimroth, Hartmann*).
- — (BENZÈNE-AZO-). Prép. et propr. du dér. *p*-nitré, 4, 668 (*Dimroth*). — Prép. et propr. du dér. *p*-bromé. Transf. en hydrazones. Form. de l'acétylphényl-hydrazone, part. du benzène-azo-dibenzoyl-acétylméthane, 4, 1134 (*Dimroth, Hartmann*).
- BENZOYLMÉTHANE** (TRI-). Act. de NH_3 sur la forme émol., 4, 1385 (*Michael, Harold*).
- — (BENZÈNE-AZO-). Prép. et propr. du dér. *p*-bromé, transf. en hydrazones, 4, 1135 (*Dimroth, Hartmann*).
- BENZYLACÉTONE**. Prép. du dér. α -amine par réduct. du dér. α -isonitroso. Chlorh., picrate, chloraurate.; transf. en dér. imidazoliques et pyrazoliques, 4, 916, 977 (*Sonn*).
- BENZYLACÉTYLACÉTIQUE** (Ald.). Form. par réduct. électrol. de l'éth. benzylacétylacétique. Prop., hydrazones, 4, 693 (*Tafel, Hahl*).
- BENZYLACÉTYLACÉTIQUE** (Eth.). Réduct., 4, 256 (*Fichter, Alber*). — Réduct. électrol., 4, 693 (*Tafel, Hahl*).
- BENZYLAMINE**. Act. de la tyrosinase, 3, 340 (*Bortrand*). — Cond. avec l'éth. chloracétique, 3, 375 (*Gault*). — Transf. en isosulfocyanate de benzyle, 3, 643 (*Dolépine*). — Cond. avec le dichloro-1.5-octane, 4, 540 (*Braun, Schmitz*). — Form. par act. de SO_3NaH sur les ac. benzyl- α -naphtylamine-sulfoniques, 4, 592 (*Bucherer, Seyde*). — C^6H_5 aminolytique des dér. *n*-diméthylé et diéthylés en sol. dans la *p*-toluidine, 4, 644 (*Goldsmidt*). — Mono et dibenzylamides *o*-phthaliques, 4, 1138 (*Tingle, Lovelace*).
- — (Oxy-4-). Act. de la tyrosinase, 3, 337 (*Bertrand*).
- BENZYLAMIDE** (DI-) Act. sur le sel de pyridine de l'anh. oxymaléique. Mono-di-benzylamide oxymaléique, 4, 233 (*Wohl, Lips*).
- BENZYLAMINO-ACÉTIQUE** (Ac.). Prép. et réduct. de l'éth., 3, 375 (*Gault*).
- BENZYLAMINO-ÉTHYLIQUE** (Alc.). Prép. propr., comb. avec l'isocyanate de phényle, 3, 375 (*Gault*).
- BENZYLAMINO-GUANIDINE** (PHÉNYL-DI-). Act. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{COCl}$, de l'ald formique, transf. en triazol, 4, 231 (*Busch, Brandt*).

BENZYLAMMONIUM (*p*-ANISYL-ALLYLMÉTHYL-). Prép. et dédoubl. de l'iodure, *d*-camphre-sulfonate, **4**, 580 (*Frœhlich, Wedekind*).

BENZYLAMMONIUM (MÉTHYL-) (TRI-). Destinée du bromure dans l'org. animal, **4**, 331 (*Hildebrandt*). — Prép. et propr. de la bétaine du dér. tétrachloré-hydroxylé-4, **4**, 675 (*Zincke, Hunke*).

BENZYLAMMONIUM (PHÉNYL-ALLYL-MÉTHYL-). Prép. et propr. des iodures et bromures des dér. *o*-méthoxylé et *p*-éthoxylé. Dédoubl. du dér. *p*-éthoxylé, *d*-camphre-sulfonate, **4**, 579, 580 (*Wedekind, Frœhlich*).

BENZYLAMMONIUM (PHÉNYLBUTYLMÉTHYL-). Prép., propr., bromure, *d*-camphre-sulfonate, dédoubl., **4**, 580, 581 (*Frœhlich, Wedekind*).

BENZYLAMMONIUM (PHÉNYLDIMÉTHYL-). Destinée du bromure dans l'org. animal, **4**, 361 (*Hildebrandt*).

BENZYLAMMONIUM (PHÉNYLÉTHYLMÉTHYL-). Dédoubl.; bromure, *d*-bromocamphre-sulfonate, **4**, 306 (*Wedekind, Frœhlich*).

BENZYL-5-BARBITURIQUE (PHÉNYL-1-3-) (DI-) (AC-). Prép., propr., cond. avec le diazobenzène et le *p*-nitrodiazobenzène, **4**, 460, 461, 463 (*Whiteley*).

— — — (BENZÈNE-AZO-5-). Prép., propr., dér. *p*-nitré, **4**, 462 (*Whiteley*).

BENZYL-3-BUTANE. Form. par réduct. électrol. de l'éth. benzylacétylacétique; propr., **4**, 693 (*Tafel, Hahl*).

BENZYL-β-BUTYLE-ÉTHYLE (Oxyde). Form. par réduct. électrol. de l'éth. benzylacétylacétique; propr.; **4**, 693 (*Tafel, Hahl*).

BENZYL-β-BUTYLIQUE (Alc.). Form. par cond. de l'alc. butylique avec l'alc. benzylique sodé; propr., oxydat., **3**, 854, 944, 945 (*Guerbet*).

BENZYL-α-BUTYRIQUE (Ac.). Form. à part. de l'alc. corresp., **3**, 945 (*Guerbet*). — Prép. du dér. β-hydroxylé à part. de l'éth. benzylacétylacétique. Propr. déshydrat., dér. β-bromé, **4**, 256, 257 (*Fichter, Alber*). — Form. de l'éth. et de l'éth. β-hydroxylé par réduct. électrol. de l'éth. benzylacétylacétique, **3**, 693 (*Tafel, Hahl*).

BENZYLCARBINOL (PHÉNYL-DI-) (MÉTHYLOL-2-). Form. par cond. de C⁶H⁵CH²-MgBr avec le phthalide. Propr., dér. acétylé, act. de SO³H², **4**, 133 (*Ludwig*).

BENZYLÉTONE (DI-). Cond. avec la *p*-diméthylaminobenzald., **4**, 130 (*Mayerhofer*).

— — — (BENZYLIDÈNE-). Prép. du dér. *p*-diméthylaminé-4'; propr., oxime,

prod. d'add. avec NH³OH, **4**, 130 (*Mayerhofer*).

— — — (BENZYLIDÈNE-) (DI-). Prép. et propr. du dér. bis-*p*-diméthylaminé, **4**, 130 (*Mayerhofer*).

BENZYLÉTONE (MÉTHYL-). Form. du dér. méthoxy-4 à part. du diméthoxy-4-β-phényl-γ-propylène-α-, **3**, 222 (*Daufresne*). — Form. du dér. méthoxy-3 à part. du pseudoallyl-3-anisol; propr., oxydat., **3**, 317. — Form. du dér. méthoxy-4 à part. du pseudoallyl-4-anisol. Propr., oxime, semicarb., oxydat., **3**, 320. — Form. du dér. éthoxy-4 à part. du pseudoallylphénétol, **3**, 321 (*Béhal, Tiffeneau*). — Form. du dér. méthoxy-4 à part. de la méthyliodhydrine de l'estragol, **3**, 328, 329 (*Daufresne*). — Prép. du dér. diméthoxylé-3.4 à part. du pseudo-allylvératrol, semicarb., **3**, 735 (*Béhal, Tiffeneau*). — Cond. avec l'ald. *p*-diméthylaminobenzoïque, **4**, 130 (*Mayerhofer*).

— — — (BENZYLIDÈNE-) Prép. et propr. du dér. diméthylaminé-4', **4**, 131 (*Mayerhofer*).

— — — (BENZYLIDÈNE-) (DI-). Prép. et propr. du dér. bis-diméthylaminé-4', **4**, 131 (*Mayerhofer*).

BENZYLE-α-CRÉTONIQUE (Ac.). Prép. à part. de l'ac. β-oxy-benzyl-α-butirique. Propr., sels, chlorure, amide, anilide, *p*-toluide; act. de HBr, de KOH, **4**, 256, 257 (*Fichter, Alber*).

BENZILCYANAMIDE. Prép. propr., **4**, 778 (*Mc Kee*).

BENZYLE (Azotate). Act. de KSC⁶H⁵ + KOH, **4**, 818 (*Carlson*).

BENZYLE (Bromure). Dos. dans un mél. avec *o* et *p*-C⁶H³Br.CH³. Form. par bromurat. directe du toluène, **4**, 121 (*der Laan*).

— *Bromo-3.5-oxy-2-* (DI-) (Bromure). Prép., propr., **4**, 676 (*Zincke, Hedenstrom*).

— (*Bromo-oxy-2-*) (Tétra-) (Bromure). Prép., propr., dér. acétylé, **4**, 677 (*Zincke, Hedenstrom*).

— (*Bromo-oxy-4-*) (Tétra-) (Bromure). Form. à part. du tétrabromomésitol, **4**, 1508 (*Auvers*).

— *Bromo-3.4.5-oxy-2-* (Tri-) (Bromure). Prép. propr., dér. acétylé, **4**, 676 (*Zincke, Hedenstrom*).

— (*Chloro-oxy-4-*) (Tétra-) (Bromure). Cond. avec la pyridine, la triméthylamine, la diéthylaniline, **4**, 674 (*Zincke, Hunke*).

BENZYLE (Chlorure). Cond. avec la méthyl-2-cyclohexanone, **3**, 232 (*Murat*). — Act. sur l'acétylthiourée, **4**, 996 (*Dixon, Taylor*). — Cond. avec le naphthalène et AlCl³, **4**, 1559 (*Bougousky*).

- (Chloro-oxy-4-) (Tétra-) Chlorure). Prép., propr., dér. acétylé. Act. de NO^{H} , CNH , **4**, 675 (*Zincke, Böttcher*).
- (Methoxy-4-) (Chlorure). Cond. avec la pipéridine, **4**, 1245 (*Koenigs, Bernhart*).
- (Nitro-2-) (Chlorure). Dér. mercureux, propr., **4**, 857 (*Reissert*).
- (Nitro-4-) (Chlorure). Cond. avec l'isonitrosocamphre sodé, **4**, 870 (*Forster, Holmes*).
- BENZYLE (Disulfure). Form. par act. de KSH sur le chlorure de benzylidène, **4**, 137 (*Fromm, Schmoldt*). — Prép. par électrol. de l'hyposulfite, propr., **4**, 1038, 1059 (*Price, Twiss*).
- BENZYLE (Hyposulfite). Electrol., **4**, 1058 (*Price, Twiss*).
- BENZYLE (Oxyde). Form. et propr. de l'oxyde α -chloré-dinitré-2,2, **4**, 998 (*Kliegh*).
- BENZYLE (Sulfure). Comb. avec $\text{C}^{\text{H}}\text{I}$ et CH^{I} en prés. de HgI^{I} , **4**, 900 (*Hildtich, Smiles*). — Act. de $\text{SOCl}^{\text{I}} + \text{FeCl}_3$, **4**, 1498 (*Hoffmann, Hott*).
- BENZYLE-MÉTHYLE (Oxyde). Prép., propr., **3**, 257 (*Hamonet*).
- BENZYLÈNE-IMINE. Form. du dér. tétramoléc. par cond. de l'aniline avec CH^{O} . Propr., dér. nitrosé, copul. avec le β -naphтол. etc, **4**, 123 (*Orloff*).
- BENZYLÈNE-IMINE (MÉTHYLOL-). Form. par cond. de la formanilide avec CH^{O} . Oxyde corresp.; dér. méthoxylé, nitré, méthylé, **4**, 126, 127, 129 (*Orloff*).
- BENZYL-3-FORMAMIDINE (PHÉNYL-1-). Prép. du dér. hydroxylé par cond. de la benzylhydroxylamine avec l'éth. phényliminoformique. Propr., chlorh., sels de Cu et Ni. Transf. en phénylbenzylurée, **4**, 7 (*Ley, Kraft*).
- BENZYLHYDROXYLAMINE. Cond. avec l'éth. phényliminoformique, **4**, 7 (*Ley, Kraft*).
- BENZYLIDÈNE (Chlorure). Act. de $\text{Na}^{\text{I}}\text{S}$ et KSH, **4**, 136, 1433 (*Fromm, Schmoldt*). — Form. par act. de NaOCl sur l'azine benzoïque, **4**, 692 (*Franzen, Zimmermann*). — Cond. avec l'éth. cinnamylidène-malonique, **4**, 801 (*Reimer*).
- (Nitro-2-) (Chlorure). Prép., propr., cond. avec le benzène et AlCl_3 , **4**, 998 (*Kliegh*).
- BENZYLIDÈNE-ACÉTONE. Cond. avec la méthylamine, **4**, 105 (*Kohn*). — Spectre d'absorpt. des sulfates de div. dér., **4**, 922 (*Baxter*). — Cond. avec $\text{C}^{\text{H}}\text{MgBr}$ et $\text{C}^{\text{H}}\text{PMgBr}$, **4**, 1141. — Cond. du dér. p -méthoxylé avec $\text{C}^{\text{H}}\text{MgBr}$, **4**, 1145 (*Kohler*). — Act. de NH^{I} et $\text{H}^{\text{I}}\text{S}$, **4**, 1497 (*Fromm, Holler*).
- BENZYLIDÈNE-ACÉTONE (Di-) Prép., propr. et dér. des dér. dinitro-3,3'-dioxy-2,2', dinitro-4,4'-dioxy-2,2', dinitro-5,5'-dioxy-2,2', dibromo-5,5'-dioxy-2,2' et dioxy-2,2, **4**, 495, 496 (*Fabinyi, Székli*). — Bis-dibenzylidène-acétone hydropentaïodée, mono et bis-dianisylidène-acétone hydropentaïodées, **4**, 699 (*Hantzsch, Denstorff*). — Cond. avec $\text{C}^{\text{H}}\text{MgBr}$ et $\text{C}^{\text{H}}\text{PMgBr}$, **4**, 1145 (*Kohler*).
- BENZYLIDÈNE-ANILINE. Act. de l'ac. hypophosphoreux, **3**, 888 (*Ville, Derrien*). — Prép. et propr. du dér. diméthoxylé-2,5, **4**, 10 (*Kauffmann, Burr*). — Act. sur le diphenylcétène, **4**, 259 (*Staudinger*). — Form. par act. de la phényltriazine sur l'ald. benzoïque, **4**, 603 (*Dimroth*). — Réduct. par l'amalgame d'Al, **4**, 1222. — Propr. des dér. oxy-2 et méthoxy-4, **4**, 1296 (*Anselmino*).
- BENZYLIDÈNE-BIS-THIOACÉTIQUE (Ac.). Prép., propr., sels de Na, Ba, éth. éthyl., **4**, 1050 (*Holmberg, Mattisson*).
- BENZYLIDÈNE-BIS-THIO- α -PROPIONIQUE (Ac.). Prép., propr., **4**, 1050 (*Holmberg, Mattisson*).
- BENZYLIDÈNE- α -BUTYRIQUE (Ac.). Form. à part. de l'ac. benzyl- α -crotonique. Propr., dér., act. de HBr , **4**, 257 (*Fichter, Alber*).
- BENZYLIDÈNE- γ -BUTYRIQUE (α -MÉTHYL-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 801 (*Reimer*).
- BENZYLIDÈNE-DIACÉTYLE. Prép. et propr. de l'éth. méthyl. de la monoxime, **4**, 577 (*Diels, Stern*).
- BENZYLIDÈNE-DIMALONIQUE (Ac.). Prép. et propr., des dér. m et p -nitrés; éth. éthyl., transf. en ac. nitrophénylglutariques, **4**, 935 (*Katz*).
- BENZYLIDÈNE- γ -ÉTHYLMALONIQUE (β -MÉTHYL-) (Ac.). Form. par cond. de $\text{CH}^{\text{I}}\text{MgI}$ avec l'éth. cinnamylidène-malonique. Propr., éth., méthyl., **4**, 801 (*Reimer*).
- BENZYLIDÈNE-ÉTHYLMÉTHYLCÉTONE. Cond. avec div. dér. organo-Mg, **4**, 1144 (*Kohler*).
- BENZYLIDÈNE-IDONIQUE (Di-) (Ac.). Prép., propr., **3**, 606 (v. *Eckstein, Blanksma*).
- BENZYLIDÈNE-ISOPROPYLMÉTHYLCÉTONE. Cond. avec $\text{C}^{\text{H}}\text{MgBr}$ et $\text{C}^{\text{H}}\text{PMgBr}$, **4**, 1145 (*Kohler*).
- BENZYLIDÈNE-MALONIQUE (Ac.). Prép. du dér. nitré-2. Transf. en ac. oxy-2-quinoléine-carbonique-3, **4**, 31, (*Meyer*). — Form. de l'éth. à part. de l'éth. phényl- β -propane- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tétracarbonique disodé, **4**, 934. — Prép. et propr. de l'éth. m -nitré,

- réduct., éth. *m*-aminé, **4**, 935 (*Kœtz*). — Transf. de l'éth. en phénylcyanopropionate par cond. avec CNK, **4**, 1059 (*Anschütz, Walter*). — Prép. et propr. du carbonate du dér. dihydroxylé-3.4, **4**, 1410 (*Pauly, Neukam*).
- BENZYLIDÈNE-PINACOLINE**. Cond. avec C^2H^3MgBr et C^2H^3MgBr , **4**, 1145 (*Kohler*).
- BENZYLIDÈNE-THIO-ACÉTONE** (DUPLO-). Prép., propr., dér. d'add. avec HCl, HBr, SO^2H^2 , NO^2H ; dér. ammoniacal et hydroxylé, **4**, 1497 (*Fromm, Holler*).
- BENZYL- β -ISOAMYLIQUE** (Alc.). Form. par cond. de l'alc. isoamyl. avec l'alc. benzylique sodé. Propr., oxydat., **3**, 854, 945 (*Guerbet*).
- BENZYL- α -ISOVALÉRIQUE** (Ac.). Form. à part de l'alc. corresp.; propr., sel de Ba, éth. éthyl., chlorure, amide, **3**, 945, 946 (*Guerbet*).
- BENZYLIQUE** (Alc.). Déshydrat. catalyt. en prés. de ThO^2 ; form. de résine benzylène, **3**, 84 (*Sabatier, Mailhe*). — Cond. avec son dér. sodé. Cond. du dér. sodé avec les alc. éthyl. et propyl., **3**, 408, 500. — Cond. du dér. sodé avec les alc. propyl., butyl. et isoamyl., **3**, 854, 943, 944, 945 (*Guerbet*). — Prod. d'add. avec la tétrabromo-*o*-quinone, constit., **4**, 785. — Act. sur la tétrachloro-*o*-quinone, **4**, 787 (*Jackson, Mc Laurin*). — Act. du dér. sodé sur l'éthylacétanilide, la formylacétanilide, l'acétylacétate de benzyle sodé. Déc. du dér. sodé par la chaleur, **4**, 793 (*Higley*). — Réduct. catalyt. sous pression, **4**, 846 (*Ipatief*). — Form. du benzoate par act. de l'éthylate d'Al sur l'ald. benzoïque, **4**, 983 (*Tichtchenko*). — Act. des hydracides, **4**, 1148 (*Norris*). — Form. à part. de l'ac. phénylaminoacétique pendant la fermentation alcool. du sucre, **4**, 1531 (*Ehrlich*). — (*Amino-2-*) (Alc.). Form. à part. du prod. de réduct. de l'ald. *o*-nitrobenzoïque, **4**, 304 (*Bamberger*).
- (*Bromo-oxy-2-*) (*Tetra-*) (Alc.). Prép., propr., dér., **4**, 677 (*Zincke, Hedenstrom*).
- (*Bromo-3.4.5-oxy-2-*) (*Tri-*) (Alc.). Prép., propr., dér. diacétylé, éth. méthyl., **4**, 676, 677 (*Zincke, Hedenstrom*).
- (*Chloro-oxy-4-*) (*Tetra-*) (Alc.). Transf. en octochloro-dioxy-4.4'-diphénylméthane, **4**, 674 (*Zincke, Hunke*).
- (*Méthoxy-2-*) (Alc.). Prép. Transf. en ac. méthoxyphénylacétique, **4**, 533, 534 (*Pschorr, Busch*).
- (*Nitro-2-*) (Alc.). Form. à part. du prod. de réduct. de l'ald. *o*-nitrobenzoïque, **4**, 304 (*Bamberger*).
- (*Nitro-3-*) (Alc.). Cond. avec le nitrobenzène, **4**, 1068 (v. *Baeyer, Diehl, Bentheim*). — Form. du *m*-nitrobenzoate par act. de l'éthylate d'Al sur l'ald. *m*-nitrobenzoïque. Propr., **4**, 1122 (*Tichtchenko, Soume*).
- (*Nitro-4-*) (Alc.). Form. du *p*-nitrobenzoate par act. de l'éthylate d'Al sur l'ald. *p*-nitrobenzoïque, **4**, 1123 (*Tichtchenko, Goujof*).
- (*Oxy-2-*) (Alc.). [SALIGÉNINE]. Méthylat., **4**, 533 (*Pschorr, Busch*). — Form. de dér. sulfoconjugué dans l'org. à part. de la salicine, **4**, 1582 (*Kusumoto*).
- BENZYLMALONIQUE** (Ac.). Cond. de l'éth. sodé avec $CHCl^3$, **4**, 265 (*Kœtz, Zœrnig*). — Transf. du dér. α -bromé en ac. α -bromophénylpropionique, **4**, 310, 311 (*Fischer, Carl*).
- BENZYLMALONIQUE** (MÉTHÉNYL-) (Eth.). Prép. et propr. du dér. dichloré, **4**, 265 (*Kœtz, Zœrnig*).
- BENZYLMALONIQUE** (MÉTHÉNYL-DI-) (Eth.). Prép. et propr. du dér. monochloré, **4**, 265 (*Kœtz, Zœrnig*).
- BENZYL- α -PROPIONIQUE** (Ac.). Form. à part. de l'alc. corresp., **3**, 944 (*Guerbet*).
- BENZYL- β -PROPYLIQUE** (Alc.). Form. par cond. du benzylate de Na avec l'alc. propylique. Propr., oxydat., constit., **3**, 854, 943, 944 (*Guerbet*).
- BENZYL-SUCCINIQUE** (PHÉNYL-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 1324 (*Avery, Upson*).
- BENZYL-SULFINE** (BUTYL-tert.-DI-) Ferrocyanure, **4**, 1498 (*Hoffmann, Ott*).
- BENZYL-SULFINE** (ETHYL-) (DI-). Ferrocyanure, **4**, 1498 (*Hoffmann, Ott*).
- BENZYL-SULFINE** (ETHYL-DI-). Ferrocyanure, **4**, 1498 (*Hoffmann, Ott*).
- BENZYL-SULFINE** (TRI-). Comb. du chlorure avec $FeCl^3$, $PiCl^3$. Propr. de l'iodure, du ferrocyanure, **4**, 1498 (*Hoffmann, Ott*).
- BENZYL-SULFINIUM** (ETHYL-). Form. de la comb. avec Hgl^2 par comb. du sulfure de benzyle avec CH^3I en prés. de Hgl^2 , **4**, 909 (*Hildtich, Smiles*).
- BENZYL-SULFINIUM** (MÉTHYL-). Form. de la comb. avec Hgl^2 par comb. du sulfure de benzyle avec CH^3I en prés. de Hgl^2 , **4**, 909 (*Hildtich, Smiles*).
- BENZYLXANTHOGÉNIQUE** (Ac.). Cond. du sel de Na avec div. chloracétylures et chloracétylarylamines, **4**, 1613, 1616 (*Frerichs, Rentschel*).
- BERBÉRINE**. Cond. du chlorh. avec div. organo-Mg, **4**, 547 (*Freund, Meyer*).

- BERBERINE** (α -ETHYL-). Prép. à part du dér. dihydro, propr., iodh., nitrate, **4**, 547 (*Freund, Mayer*).
- BERBERINE** (HYDRO-)(DI-)(α -ETHYL-). Prép. à part du chlorh. de berbérine; propr., iodh.; réduct., oxydat., **4**, 547 (*Freund, Mayer*).
- — — (α -MÉTHYL-). Form. à part du chlorh. de méthyltétrahydroberbérine, **4**, 547 (*Freund, Mayer*).
- — — (α -PROPYL-). Prép., propr., iodh., **4**, 547 (*Freund, Mayer*).
- BERBÉRINE** (HYDRO-)(TÉTRA-)(α -ETHYL-). Prép., propr., chlorh., **4**, 547 (*Freund, Mayer*).
- — — (α -MÉTHYL-). Prép. et propr. du chlorh. et de l'iodh., **4**, 547 (*Freund, Mayer*).
- — — (α -PROPYL-). Prép., propr., chlorh., nitrate, **4**, 547, 548 (*Freund, Mayer*).
- — — (ψ -PROPYL-). Prép., propr., chlorh., nitrate, **4**, 548 (*Freund, Mayer*).
- BERBÉRINE** (α -PROPYL-). Prép., propr., iodh., **4**, 548 (*Freund, Mayer*).
- BÉTAÏNE**. Act. du chlorh. sur la tétanine, **3**, 2 (*Tiffeneau, Marie*).
- BETTERAVES**. Prés. d'ac. parapectique lévogyre, **3**, 601, 603 (*Weisberg*). — Sur la cause du brunissement du jus. Abs. d'ac. homogénisique, **4**, 47 (*Schulze*).
- BEURRE**. Anal., **4**, 339 (*Vieth*). — Dos. dans le chocolat au lait, **4**, 613 (*Dubois*).
- BICYCLOBUTANE**. Ident. avec le cyclobutène, **4**, 1627 (*Zelinsky, Gutt*).
- BICYCLO-1.7.4.8-HEXÉNONE-4.2-MÉTHYL-1.3.3-** (TRI-). Prép. à part. de l'anh. terpane-dicarbonique-1.8. Propr., constit., **3**, 146 (*Barbier, Girignard*).
- BICYCLO-OCTÈNE**. Prép. à part du bromhydrate de cyclooctadiène. Propr., **4**, 500, 501 (*Willstaetter, Veraguth*).
- BIBLIOGRAPHIE**. Exercices pratiques de chimie, matériel simplifié, **3**, 2 (*Mermet*). — Précis d'anal. chimique, biologique générale, **3**, 223 (*Barrai*). — Alimentation et régimes chez l'homme, **3**, 226 (*Gautier*). — Manuel de Chimie minérale, **3**, 462 (*Abegg*). — Index chimique du Patent Office, **4**, 455 (*Hill*). — Comptes rendus du 6^e congrès international de chimie appliquée, **3**, 518 (*Paterno, Villavechia*). — Traité de chimie appliquée, **3**, 519 (*Chabrie*). — Industrie des métaux secondaires et des terres rares, **3**, 562 (*Nicolardot*). — Nouveau manuel du fabricant de couleurs, **3**, 665 (*Coffignier*). — Filtres à sable non submergé, **3**, 713 (*Baudet*). —
- Captage, évacuation et utilisation des poussières industrielles, **3**, 714 (*Frois*). — Les nouveaux chimiques pour 1908, **3**, 715 (*Poulenc*). — Toute la chimie minérale par l'électricité, **3**, 716 (*Séverin*). — Les droits des industriels en matière d'heures supplémentaires du travail et régime des usines à feu continu, **3**, 717 (*Nourissé*). — Manuel de Travaux pratiques de chimie organique, **3**, 717 (*Freundler, Marquis*). — Les nouveaux laboratoire d'Etat pour la répression des fraudes, **3**, 795 (*Le Roy*). — Cours d'analyse des matières minérales, professé à l'Institut de chimie pratique de Bruxelles, **3**, 999 (*Meurice*). — Traité de chimie organique d'après les théories modernes, **3**, 1108 (*Béchal, Valcur*). — Le parfum chez la plante, **3**, 1151 (*Charabot, Gatin*). — Handbuch der anorganischen Chemie, **3**, 1175 (*Abegg, Auerbach*).
- BIÈRES**. Prés. de fluorures, **4**, 639 (*Woodmann, Talbot*). — Anal., **4**, 1657 (*Race*).
- BILE**. Prés. de sulfo-éthers, **3**, 36 (*Labbé, Vitry*). — Act. sur la lipase pancréatique, **3**, 175 (*Kalaboukoff, Terroine*). — Act. sur la toxine tétanique, **3**, 399 (*Vincent*). — Rech. des pigments biliaires, **3**, 800 (*Auché*). — Réact. color. avec la vanilline ou l'ald. anisique, **3**, 1183 (*Ville Derrien*). — Rech. sur l'hémolyse biliaire, **4**, 1450 (*Bayer*). — Rech. des pigments biliaires dans l'urine, 1595 (*Schippers*).
- BILIRUBINE**. Prés. et quantité dans le sang et l'urine du nouveau-né, **3**, 174 (*Biffi, Galli*). — Rech. dans les fèces, 175, 176 (*Gilbert, Herscher*). — Réact. color. avec Br, **3**, 359 (*Bierri, Ranc*). — Transf. dans l'intestin, **3**, 527, 528 (*Gilbert, Herscher*). — Spectre caractéristique, **3**, 846 (*Auché*). — Rech., **4**, 1392 (*Steensma*).
- BILIVERDINE**. Rech. dans les fèces, **3**, 175, 176 (*Gilbert, Herscher*).
- BISMUTH**. Equil. du syst. Bi-Ni, **3**, 520 (*Portevin*). — Infl. de Bi²O³ sur la comb. de N et H, **3**, 521 (*Volterck*). — Catal. des alcools prim. par Bi²O³, **3**, 802 (*Sabatier, Mailhe*). — Prés. de He dans un échantillon de Bi natif, **3**, 1176 (*Bordas*). — Comb. du sélénium avec celui d'Ag, **3**, 1178 (*Pelabon*). — Alliages Bi-Mg, **4**, 95 (*Stepanof*). — Propr. électr. des alliages Bi-Sb, **4**, 96 (*Toutourine*). — Alliages Bi-Sn, Bi-Pb, Bi-Cd, Bi-Cd-Sn, **3**, 151 (*Scofield*). — Prép. et propr. de

BiO, transf. en **BiS**, **4**, 155 (*Herz, Guttmann*). — Act. de CrO^{K} sur le nitrate; chromate basique, **4**, 206 (*Gräger*). — Sulfate double stannique, **4**, 211 (*Weinland, Köhl*). — Sép. de Cd, Ag, Pb, **4**, 287, 288 (*Jannasch, Heimann*). — Non exist. des comp. pentavalents, **4**, 297 (*Hutchins, Lenher*). — Dos. de Hg en prés. de Bi, **4**, 336 (*Kolb, Fehdosen*). — Comb. avec les métaux, **4**, 737 (*Tammann*). — Alliages Bi-Cr, Bi-Si, **4**, 766 (*Williams*). — Auto-réduct. de Bi^{O} dans le vide cathodique, **4**, 767 (*Damm, Kraft*). — Non comb. avec Fe, **4**, 767 (*Isaac, Tammann*). — Constit. de l'amalgame, **4**, 772 (*Phail-Smith*). — Sensibilité de div. réactions, **4**, 831 (*Emich*). — Rech. de petites qqtés, **4**, 875 (*Rowell*). — Dos. volum., **4**, 954 (*Ehrendfeld*). — Vit. de réduct. de l'oxyde par CO. Exist. d'un sous-oxyde, **4**, 978 (*Brislee*). — Act. des nitrates de Ag et Hg sur Bi^{O} , **4**, 979 (*Biltz, Zimmermann*). — Acétate de bismuthyle, **4**, 1115 (*Glassmann*). — Dens. de vap., **4**, 1172 (*Wartenberg*). — All. Bi-Cu, **4**, 1195 (*Jeriomini*). — All. K-Bi, **4**, 1196 (*Smith*). — Infl. de Bi colloïd. sur la sécrétion gastrique, **4**, 1376 (*Feigl, Rollet*). — Infl. de Bi colloïd. sur l'act. de la pepsine sur l'édésine, **4**, 1377 (*Pincussohn*). — Dos. électrol., **4**, 1383 (*Metzger, Brans*). — Act. sur NO^{H} , **4**, 1400 (*Stansbie*). — All. Bi-Tl, **4**, 1540 (*Kournakoff, Gemichoujny*). — Comb. du chlorure avec div. bases org., **4**, 1613 (*Vanino, Harli*).

BIURET. Sur la réact. du biuret, **4**, 1551, 1552 (*Tchougaf*).

BIURET (PHÉNYL-1). Prép., propr., **4**, 1063 (*Schiff*).

BIURET (PHÉNYL-2). Prép., propr., **4**, 1063 (*Schiff*).

BIURET (PHÉNYL-1.3). (Di-) Prép., propr., **4**, 1063 (*Schiff*).

BIURET (THIO) (PHÉNYL-) (Di-). Form. par act. de NH^{S} sur l'isosulfocyanate de diphenylcarbamylo. Prép., **4**, 479 (*Johnson, Lewy*).

— (PHÉNYL-) (Tri-). Prép. par act. de l'aniline sur l'isosulfocyanate de triphénylcarbamylo; propr., **4**, 779 (*Johnson, Lewy*).

BLÉ. Azote du blé et répartition dans les diff. parties de la plante, **4**, 626, — Effet de l'ombre pendant la maturité sur les constituants probables du pain de froment, **4**, 626 (*Thatcher, Walkins*).

BLEU ALCALIN. Examen ultramicroscopique des sol., **3**, 1091 (*Pelet-*

Jolivet, Wild). — Anilide, **4**, 1155 (*Grandmougin, Bodmer*).

BLEU DE NUIT. Examen ultramicroscopique des sol., **3**, 1091 (*Pelet-Jolivet, Wild*).

BLEU D'ISATINE-PIPÉRIDE. Prép., propr., **4**, 168 (*Liebermann, Krauss*).

BLEU DE MÉTHYLENE. Comb. avec le jaune de naphthol S. Act. des mat. adsorbantes sur cette comb., **3**, 525, 526 (*Pelet-Jolivet*). — Adsorpt. par la laine, **3**, 526 (*Pelet-Jolivet, Andersen*). — Conduct. électr. et examen ultra-microscopique des sol., **3**, 1088, 1090 (*Pelet-Jolivet, Wild*). — Infl. sur le pouv. fermentatif de la levure, **4**, 1375 (*r. Tappeiner*).

BLEU DE PYRROL. Form. des dér. substit. par cond. du pyrrol avec les isatines chlorées, bromées, nitrée, benzoylée; propr., **4**, 166 (*Liebermann, Krauss*).

BLEU HELVÉTIQUE. Examen ultra-microscopique des sol., **3**, 1091 (*Pelet-Jolivet, Wild*).

BOIS. Déterm. de la cellulose, **4**, 613 (*Dean, Tower*).

BORDEAUX S. Réduct. par l'hydrosulfite de Na, **4**, 1225 (*Grandmougin*).

BORE. Borures de Mn, **4**, 570 (*Wedekind*). — Sensibilité de div. réactions, **4**, 831 (*Emich*).

BORIQUE (Ac.). Hydrol. des sels alcalins, **3**, 88 (*Rosenstichl*). — Emploi des sels comme déshydratants catalyt., **3**, 565 (*Senderens*). — Sép. qualitat., **3**, 622 (*Caron, Raquet*). — Comb. du borax avec l'ac. sulfosalicilylique, **3**, 1050 (*Barthe*). — Prép. et propr. des anh. mixtes sulfuriques. Act. des alcools, **3**, 1121, 1123 (*Pictet, Karl*). — Propr. et compos. des ac. borotungstiques et de leurs sels de K, **3**, 1154 (*Copaux*). — Sels de Li, **4**, 202 (*Dukelski*). — Infl. sur le pouv. rot. des ac. tartrique et maléique. Ac. boryltartrique, borylmalique, **4**, 414 (*Grossmann, Wienecke*). — Réduct. aluminothermique, **4**, 472 (*Hoenigschmidt*). — Fabricat.; anal. du borax, **4**, 629 (*Winkler*). — Emploi de l'anh. comme solvant des sels, **4**, 645 (*Arndt*). — Sels div. de Ca, **4**, 653 (*Meyerhoffer, van't Hoff*). — Cryoscopie et conduct. électr. des sol. de borax + ac. borique, **4**, 740 (*Parsons*). — Temp. de dissoc. de $\text{B}^{\text{O}}\text{Na}^{\text{H}}$, **4**, 746 (*Horn*). — Réact. microchimique au curcuma, **4**, 831 (*Emich*). — Comb. avec l'alc. amylique, **4**, 1284 (*Mueller, Abegg*). — Ac. borotartrique, pouv. rot., **4**, 1298 (*Grossmann*). — Applic. du borax à l'iodurac. des phénols, **4**, 1557 (*Orlof*).

BORNÉOL. Form. par hydrat. du pinène, **3**, 140 (*Barbier, Grignard*). — Transf. en ac. campholique et isocampholique par act. de KOH fondue, **3**, 882 (*Guerbet*). — Vit. de saponif. des phénylglycolate de 1-bornyle, **4**, 78 (*Mc Kenzie, Thompson*). — Solub. dans CO^2 liq., **4**, 398 (*Buchner*). — Form. par réduct. catalyt. sous pression du camphre, **4**, 846. — Déshydrat. catalyt. en prés. de Al^3O^2 , **4**, 847 (*Ipatiev*). — Acétate de 1-bornéol, transf. en chlorh. de pinène, **4**, 939 (*Kondakow, Schindemeiser*). — Prép. et propr. des éth. phénylpropionique, cinnamique et phénylpropiolique, **4**, 1004 (*Hildtich*). — Purificat. des isom. *l* et *d* par div. méthodes, pouv. rotat., **4**, 1081 (*Pickard, Littlebury*). — Prés. dans l'essence de muscade, **4**, 1097 (*Power, Salway*).

BORNÉOL (Iso-). Purificat. des isom. *l* et *d* au moyen des sels de 1-méthylamine des phthalates acides, pouv. rotat., **4**, 1081 (*Littlebury, Pickard*).

BORNÉOL- α -CARBONIQUE (Ac.). Voy. CAMPHÉNYLIQUE (Homo-).

BORNYLE (Chlorure). Mécanisme de la form. à part. du pinène, **4**, 812 (*Semmler*). — Prép. à part. de l'acétate, **4**, 939 (*Kondakow, Schindemeiser*).

BORNYLE (Iso-) (Chlorure). Mécanisme de la format. à part. du camphène, **4**, 812 (*Semmler*).

BORNYLENE. Form. à part. du bornéol par déshydrat. catalyt. en prés. de Al^3O^2 , **4**, 847 (*Ipatiev*).

BROME. Dos. dans les comp. org. chlorobromés, **3**, 630 (*Baubigny*). — Act. de la sol. sur la gélatine, **3**, 744 (*Lumière, Seyewetz*). — Emploi comme réactif des alcools, **4**, 139 (*Henry*). — Courbes des pts de f. et d'éb. du système Cl-Br, **4**, 148 (*Karsten*). — Act. sur les sol. alcalines de CuO , **4**, 212 (*Moser*); **4**, 213 (*Muller*). — Act. sur HgCl^2 , **4**, 293 (*Schuyten*). — Prés. dans le squelette des gorgonides, **4**, 344 (*Mærner*). — Relat. entre le coeff. de sol. de la vap. et le frottement interne du solvant, **4**, 395 (*Winkler*). — Densité. Dens. des mél. avec Cl, **4**, 470 (*Andrews, Carlton*). — Act. sur les sulfures et polysulfures, **4**, 566 (*Brownlee*). — Vit. de comb. avec H, **4**, 1283 (*Bodenstein, Lind*). — Conduct. des mél. avec l'éth., **4**, 1291, 1545 (*Plotnikow*). — Variation de la dens. de vap., **4**, 1294 (*Brill*).

BROMEUX (Hypo-) (Ac.). Cinétique des sels en sol. alcaline, **4**, 66

(*Skrabal*). — Act. de BrONa sur la caséine, **4**, 140 (*Skraup, Witt*). — Act. des sels alcalins sur les sels de Cu, **4**, 212 (*Moser*); **4**, 213 (*Muller*).

BROMHYDRIQUE (Ac.). Sels de pipérazine, **3**, 55 (*Astruc, Brenta*). — Infl. de CaBr^2 sur l'absorpt. de N par CaC^2 , **4**, 55 (*Polzeniusz*). — Infl. de l'ac. et des sels sur le spectre d'absorption des sol. d'iode, **4**, 69, 70 (*Tinkler*). — Act. de RaBr sur l'eau, **4**, 73 (*Ramsay*). — Conduct. électr. et frottement interne des sol. du sel de K. Infl. de la glycérine, **4**, 77 (*Lemké*). — Act. sur le trithiophosphate triammonique, **4**, 88 (*Stock*). — Solub. de $\text{MgBr}^2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau. Solub., dans les alc. méthyl. et éthyl., des comb. de MgBr^2 avec ces alcools. Act. de l'eau sur l'éthérate de MgBr^2 , **4**, 190. — Comb. de MgBr^2 avec div. éth.-sels, avec div. ald. cétones, acétals, **4**, 191, 192, 1545 (*Menschutkine*). — Hydrol. du sel d'Am, **4**, 200 (*Naumann, Rucker*). — Prép. et propr. de div. niobates bromés, **4**, 220 (*Weinland, Storz*). — Comb. de MgBr^2 avec div. ac. org., **4**, 224 (*Menschutkine*). — Act. de I sur HgBr^2 , **4**, 293 (*Schuyten*). — Sép. quantit. de HCl, **4**, 334 (*Andrews*). — Dos. par la méthode de Volhard, **4**, 337 (*Rosanoff, Hill*). — Ebullioscopie de HgBr^2 dans la pyridine, **4**, 401 (*Walden, Centnerszwer*). — Solarisat. dans les couches de AgBr , développ. de l'image, **4**, 410, 411 (*Weisz*). — C^{tes} physiques de HBr liq., **4**, 419, (*Mc Intosh, Steele*). — Solub. de div. corps dans HBr liq., **4**, 420 (*Mc Intosh, Archibald*). — Etude du transport des ions dans les sol. bromhydriques d'éther, d'acétone, de bromure de triéthylammonium, de méthylhexylcétone, **4**, 420 (*Steele*). — Anomalies dans les pouv. dissolvant et ionisant de HBr liq., **4**, 421 (*Steele, Mc Intosh, Archibald*). — Conduct. des sol. de div. comp. hydroxylés, **4**, 469 (*Archibald*). — Prép. de AlBr^3 , **4**, 570 (*Gustavson*). — Comb. avec la caséine, **4**, 608 (*Long*). — Conduct. électr. des sol. de div. ac. org. dans HBr , **4**, 646 (*Archibald*). — Dos. en prés. des sulfocyanates, **4**, 728 (*Rosanoff, Hill*). — Cryoscopie de NaBr dans ClO^2Na fondu, **4**, 738 (*Foot, Lewy*). — Solub. de KBr dans les mél. eau + alc. méthyl., eau + glycérine, **4**, 739, 740 (*Herz, Anders*). — Viscosité et conduct. électr. des sol. de LiBr dans les mél. binaires

d'eau, acétone, alc. méthyl. et éthyl., **4**, 743 (*Jones, Master*). — Act. de COCl^2 sur AlBr^3 , propr. de AlCl^3Br , **4**, 760 (*v. Bartal*). — Act. du sulfate d'Al sur $\text{BrO}^*\text{K} + \text{KBr}$, **4**, 761 (*Gooch, Osborne*). — Bromures doubles de Pb et Cs, **4**, 768 (*Footo*). — Intens. de colorat. du sel de Cu en sol. aq., **4**, 834 (*Sidgwick, Tizard*). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. isobutyrique dans l'eau, **4**, 833, 834 (*Smirnof*). — Bromure dichlorochromique et chlorure dibromochromique, **4**, 839 (*Bjerrum*). — Prép. des sels d'Ag et Pb colloïdaux, **4**, 962 (*Veimarn*). — Prép. et propr. du sel de Na colloïd., **4**, 964 (*Paal, Kühn*). — Abaiss. moléc. et conduct. électr. des sol. de NaBr, **4**, 1106 (*Jones, Pearce*). — Chaleur de vap., **4**, 1109 (*Elliott, Mc Intosh*). — Chal. de form. des comb. avec l'alc. méthyl., l'acétone, l'oxyde d'éthyle, **4**, 1109 (*Mc Intosh*). — Bromorhodates de K, Am, Cs, Rb, **4**, 1118 (*Gutbier, Hüttlinger*). — Éthérates de MgBr^2 , **4**, 1130 (*Menschutkin*). — Viscosité du sel d'Am, **4**, 1282 (*Gotman*). — Vitesse de form. à part. de H et Br, **4**, 1283 (*Bodenslein, Lind*). — Le p^t de transf. de $\text{NaBr} \cdot 2\text{Aq}$ comme p^t fixe en thermométrie, **4**, 1294 (*Richards, Well*). — Vaporisat. des sels à froid, **4**, 1294 (*Zenghelis*). — Solub. du sel d'Ag, **4**, 1308 (*Hættger*). — Act. de la lumière sur AgBr, **4**, 1474 (*Bancroft*). — Comb. avec l'ac. acétique, **4**, 1546 (*Tchitchibabine*). — Comb. de HgBr^2 avec l'aniline et la phénylhydrazine, **4**, 1556 (*Menschutkine*). — Comb. de AlBr^3 avec l'éth., **4**, 1602 (*Plotnikow*). — Comb. de MgBr^2 avec l'acétamide, l'acétanilide, l'acétonitrile, les chlorures d'acétylène et de benzoylène, l'ann. acétique, **4**, 1607, 1608. — Comb. de MgBr^2 avec l'uréthane, l'urée, le carbonate d'éthyle, **4**, 1609, 1610 (*Menschutkine*).

BROMIQUE (Ac.). Act. sur NH^3 , **3**, 770 (*Baubygn*). — Act. sur Hl en prés. de CrO^3 , **4**, 67 (*Clark*). — Act. du sulfate d'Al sur le mél. $\text{BrO}^*\text{K} + \text{KBr}$, **4**, 761 (*Gooch, Osborne*). — Applic. au fractionnement des terres yttriques, **4**, 836, 1115, 1532 (*James*). — Oxydat. de N^3H^4 par BrO^*K , **4**, 1112 (*Browne, Shetterly*). — Courbe de solub. du sel de Ba, **4**, 1302 (*Trautz, Anschütz*).

BROMOFORME. Act. des sels d'Ag et de Hg en prés. d'eau, **3**, 755 (*Auger*). — Solub. dans CO^2 liq., **4**, 398 (*Buchner*). — Infl. catalyt. sur la

dissol. de Mg dans l'alcool, **4**, 1200 (*Salkind*). — Elévat. de temp. par mél. avec l'éther, **4**, 1603 (*Rosenthaler*).

BROMURAL. Composition, **4**, 1598 (*Flury*).

BRONZES. Voy. CUIVRE.

BRUCINE. Sels des ac. α - γ -dioxylglutariques, **4**, 231 (*Kiliani, Matthes*). — Comb. du chlorh. avec FeCl^3 , **4**, 282 (*Christensen*). — Applic. au dédouble. des ac. α -bromisocaproïque et α -bromophénylpropionique, **4**, 310, 311 (*Fischer, Carl*). — Prép. et propr. de l'oxyde, chlorh., chloroplat., sulfate, picrate, **4**, 544 (*Pictet, Jenny*). — Racémie partielle du tartrate acide, **4**, 564 (*Ladenburg, Fischl*). — Applic. au dédouble. de l'alc. butylique-2. Butylsulfates isom., **4**, 572 (*Meth*). — Applic. au dédouble. du phthalate ac. d'octyle sec., **4**, 1041 (*Pickard, Kenyon*). — Sel de la benzoyl-isoscérine, **4**, 1482 (*Fischer, Jacobs*). — Applic. au dédouble. de l'ac. éthyl-3-valérique, **4**, 1546 (*Neuberg, Rewald*). — Propr. des cinnamates, **4**, 1621 (*Marckwald, Meth*).

BUTADIÈNE. Prép. à part. de la cyclobutylamine; dibromure, tétrabromure, dér. monobromé-1, **4**, 803, 804 (*Willstaetter, Bruce*). — Form. à part. de la base $\text{C}^3\text{H}^3\text{ON}^2$ de l'hyoscyamus niger, **4**, 1331 (*Willstaetter, Heubner*).

BUTANE. Form. à part. du cyclobutane, **4**, 803 (*Willstaetter, Bruce*). — Form. à part. de $\text{C}^3\text{H}^3\text{I}$, **4**, 980 (*Kahan*).

— (*Bromo-1.2-*) (*Di*). Act. de la chaleur, **4**, 1041 (*Sokownin*). — Act. de div. amines sec., **4**, 1554 (*Solonina*).

— (*Bromo-1.3-*) (*Di*). Form. par act. de la chal. sur le dibromé-1.2, **4**, 1041 (*Sokownin*).

— (*Bromo-1.4-*) (*Di*). Form. par act. de la chal. sur le dibromé-1.2, **4**, 1041 (*Sokownin*).

— (*Bromo-2.3-*) (*Di*). Form. par act. de la chal. sur le dibromé-1.2, **4**, 1041 (*Sokownin*). — Act. de div. amines sec., **4**, 1554 (*Solonina*).

— (*Bromo-1.1.2.3.4-*) (*Penta*). Form. à part. du bromobutadiène, propr., **4**, 804 (*Willstaetter, Bruce*).

— (*Bromo-*) (*Tétra*). Prép. à part. du bromure de cyclobutène. Propr., **4**, 804 (*Willstaetter, Bruce*).

— (*Bromo-1.2.4-*) (*Tri*). Prép., propr., enlèvement de HBr, **3**, 1179 (*Lespieau, Pariselle*).

— (*Bromo-1-nitro-2-*). Prép., propr., **4**, 1119 (*Konovalef*).

- (*Chloro-1.4*.) (*Di*-.). Prép. à part. de la benzoylpyrrolidine. Propr., **4**, 324 (*Braun, Beschke*).
- BUTANE (Iso-) (*Bromo-1.2*.) (*Di*-.). Act. de la chaleur, **4**, 1041 (*Sokownin*). — Act. de div. amines sec., **4**, 1554 (*Solonina*).
- (*Bromo-1.3*.) (*Di*-.). Form. par act. de la chaleur sur le dibromé-1.2, **4**, 1041 (*Sokownin*).
- (*Chloro-1-nitro-2*-.). Prép., propr., réduct., **4**, 1119 (*Konovalof*).
- BUTANE-TÉTHACARBONIQUE (Iso-) (Eth.). [MÉTHYL-2-PROPANE-TÉTHACARBONIQUE-1.1.3.3]. Prép. et propr. du dér. ω -trichloré, transf. en éth. trichlorométhylcyclopropane-tétracarbonique et en ac. trichlorométhylglutarique, **4**, 934 (*Kætz*).
- BUTINIQUE (Ald.). [ALLYLÈNE-CARBONIQUE]. Prép. de l'acétal par cond. de l'allylène-bromo-Mg avec l'éth. o-formique. Propr., **4**, 1544 (*Koutchérof*).
- BUTYLAMINE. Camphocarbonate, **3**, 1052 (*Minguin*).
- (*Bromo-4*-.). Picrate, **4**, 324 (*Braun, Beschke*).
- (*Chloro-4*-.). Prép. et propr. du dér. benzoylé, **4**, 324 (*Braun, Beschke*).
- (*Iodo-4*-.). Prép. et propr. du dér. benzoylé, **4**, 324 (*Braun, Beschke*).
- BUTYLAMINE-2. Prép. et propr. du dér. chloré-1, **4**, 1119 (*Konovalof*).
- BUTYLAMINE (Di-). Réact. color. avec l'acétone et le nitroprussiate de Na, **4**, 1594 (*Charitchkof*).
- BUTYLAMINE-2 (ETHYL-). Prép. à part. de l'hydroxylamine corresp.; chlorh., chlorplat., **4**, 1317 (*Bevad*).
- BUTYLAMINE (Iso-). Act. de NO^2H , **3**, 220 (*Henry*). — Transf. en isosulfocyanate d'isobutyle, **3**, 643 (*Delépine*). — Act. sur les sels de Cu, Ag, Pt^{IV} , **4**, 856 (*Tchougaeff*). — Act. sur le réact. de Nessler, **4**, 1553 (*Charitchkof*).
- BUTYLÉTONE (ÉTHYL-ISO-). Prép. du dér. β -chloré par cond. du chlorure propionique avec l'iode d'isobutyle-Zn. Propr., transf. en isobutylvinyl-étone, **3**, 268, 270 (*Blaise, Maire*).
- BUTYLÉTONE (ISO-) (DI-). Form. à part. de l'ac. isovalérique par act. de CaC_2 , **4**, 1604 (*Haechn*).
- BUTYLÉTONE (ISOBUTYL-ISO-tert-). Cond. avec $\text{IMgC}\equiv\text{CMgI}$, **4**, 1214 (*Iotsitch*).
- BUTYLÉTONE (ISOPROPYL-ISO-tert-). Act. de PCl_5 , propr. du dér. chloré, **4**, 1206 (*Favorsky*).
- BUTYLÉTONE (MÉTHYL-). Cond. avec $\text{IMgC}\equiv\text{CMgI}$, **4**, 1204 (*Iotsitch*).
- BUTYLÉTONE (MÉTHYL-ISO-). Form. par cond. de CH^3MgI avec l'éthylidène-acétone, **4**, 1144 (*Kohler*).
- BUTYLÉTONE (VINYL-ISO-). Prép. propr., **3**, 270, 271 (*Blaise, Maire*).
- BUTYLcyanamide (DI-ISO-). Prép. propr., **4**, 778 (*Mc Kee*).
- BUTYLDITHIOCARBAMIQUE (ISO-) (Ac. Di-) (Ac.). Prép. et propr. des sels de Na-Ba, **3**, 643, 649 (*Delépine*).
- (DI-) (Ac.). Prép. et propr. des sels de Na, Co, Ni, Fe, Cu^{II}, Cu, Zn, Pb, Ag, **3**, 643, 650, 651, 652 (*Delépine*).
- BUTYLE (Bromure). Prép., **4**, 1146 (*Norris*).
- BUTYLE (Chlorure). Prép., **4**, 1146 (*Norris*).
- BUTYLE (Iodure). Prép., **4**, 1148 (*Norris*).
- BUTYLE (ISO-) (Bromure). Form. à part. du bromure de butyle tert., **4**, 1040 (*Tolstopjatow*). — Form. à part. du dibromo-1.2-isobutane, **4**, 1041 (*Sokownin*). — Nitration, **4**, 1119 (*Konovalof*).
- BUTYLE (ISO-) (Chlorure). Transf. catalyt. en isobutylène, **3**, 802, 827 (*Senderens*). — Prép., **4**, 572 (*Irba, Davis*). — Nitrat., **4**, 1119 (*Konovalof*).
- BUTYLE (ISO-) (Iodure). Pt de f., **4**, 294 (*Guttmann*).
- BUTYLE (ISO-) (Oxyde). Act. de CH^3MgBr sur le dér. dichloré-1.2, **3**, 559 (*Henry*).
- BUTYLE (ISO-) (Phosphite). Comb. avec CuCl, CuBr, Cul, **4**, 974 (*Arboussof*).
- BUTYLE (ISO-tert-) (Bromure). Comb. du dér. Mg avec l'ald. acétique, **4**, 104 (*Henry*). — Act. du dér. Mg sur la benzophénone, **4**, 981 (*Konovalof, Miller, Titchchenko*). — Transf. en bromure d'isobutyle par la chaleur, **4**, 1040 (*Favorsky, Tolstopjatow*). — Form. à part. du dibromo-1.2-isobutane, **4**, 1041 (*Sokowim*).
- BUTYLE (ISO-tert-) (Chlorure). Cond. du dér. Mg avec l'acétone, **4**, 104 (*Henry*). — Act. du dér. Mg sur le formiate d'éthyle et sur le chlorure triméthylacétique, **4**, 1190 (*Favorsky*).
- BUTYLE-2-ÉTHYLE (Oxyde). Form. du dér. chloré par cond. de l'oxyde d'éthyle α - β -dichloré avec ZnCl_2 , **4**, 1018 (*Iotsitch*).
- BUTYLE-MÉTHYLE (Oxyde). Transf. du dér. β - γ -dibromé en tribromobutane, **3**, 1179 (*Lespieau, Pauselle*).
- BUTYLÈNE. Form. par déc. catalyt. de l'alc. butylique-2, nitrosobromure, **4**, 223 (*Ipsatief, Szitowick*).
- BUTYLÈNE-1. Nitrosite, **4**, 1208 (*Delépine*).

- (*Bromo-2-4*) (*Di*). Prép., propr., transf. en bromo-2-buténol-4, **3**, 1179 (*Lespiau, Pariselle*).
- BUTYLÈNE (*Iso*). Form. par catal. du chlorure d'isobutyle, **2**, 802, 807 (*Senderens*). — Cond. de l'oxyde avec NH_3 , **3**, 1006 (*Krassousky*). — Fixat. de HCl sur l'oxyde, **4**, 100 (*Henry*). — Form. par déc. catalyt. de l'alc. butylique-2, **4**, 223 (*Ipatief, Sdzitowiecki*). — Add. de HCl à l'oxyde, **4**, 573 (*Krassousky*). — Act. de NO^2H , **4**, 1542 (*Sidorenko*).
- BUTYLÈNE (*Iso*) (Bromure). Act. de l'acétate de Na, **4**, 1201 (*Pogorgelsky*).
- BUTYLÈNE-DIAMINE-1.2. Prép. à part. du butylène. Propr., sels, **4**, 1208 (*Demjanow*).
- BUTYLÈNE-DIAMINE-1.2 (*Iso*). Form. à part. du prod. d'add. de N^2O^3 à l'isobutylène, **4**, 1543 (*Sidorenko*).
- BUTYLÈNE-DISULFONIQUE (*Iso*). (*Ac.*). Form. par act. de SO^2H^2 sur l'ac. triméthylacétique. Propr., sels de K, Am, Pb, **3**, 1137 (*Bistrzycki, Mauron*).
- BUTYLÉNIQUE-4 (*Alc.*) Prép. et propr. des dér. bromé-2 et triodé-1.1.2. **3**, 1179 (*Lespiau, Pariselle*).
- BUTYLÉNIQUE (*Iso*). (*Alc.*) Form. de l'acétate par act. de l'acétate de Na sur le bromure d'isobutylène, **4**, 1201 (*Pogorgelsky*).
- BUTYLGLYCOL-1.2. Prép. de la chlorhydrine-1-éthylène-2- par cond. de l'éth. bichloré avec $\text{C}^2\text{H}^3\text{MgBr}$. Propr., **4**, 1322 (*Houben, Fuhrer*).
- BUTYLGLYCOL-1.3. Form. de l'acétine et de la diacétine par act. de l'éthylate d'Al sur l'ald. acétique, **4**, 984 (*Tichtchenko*). — Form. de l'acétate par act. de l'amalgame de Mg sur l'ald. acétique, **4**, 1124 (*Tichtchenko, Voronkoff*).
- BUTYLHYDROXYLAMINE-2 (ETHYL-). Prép. par cond. de $\text{C}^2\text{H}^3\text{ZnI}$ avec $\text{C}^2\text{H}^3\text{NO}^2$, propr., chlorh., réduct., **4**, 1317. — Form. par cond. de $\text{C}^2\text{H}^3\text{MgI}$ avec $\text{C}^2\text{H}^3\text{NO}^2$, **4**, 1318 (*Berard*).
- BUTYLIDÈNE-ACÉTONE (*Iso*). Cond. avec la méthylamine, **4**, 104 (*Kohn*).
- BUTYLIQUE (*Alc.*). Cond. avec le benzyrate de Na, **3**, 944 (*Guerbet*). — Rech. dans les spiritueux, **4**, 59 (*Kreis*). — Solub. dans CO^2 liq., **4**, 398 (*Buchner*). — Act. sur le diméthyl-2.4-quinol en prés. de SO^2H^2 , **4**, 682 (*Bamberger, Frei*). — Infl. sur l'énolisat. de l'éth. acétylacétique, **4**, 1043 (*Stobbe*). —
- Act. des hydracides, **4**, 1148 (*Norris*).
- BUTYLIQUE-2 (*Alc.*). Décomp. catalyt. en prés. de Al^2O^3 , **4**, 223 (*Ipatief, Sdzitowiecki*). — Dédoubl. au moyen des butylsulfates de brucine. Propr. des isom., **4**, 572 (*Methi*). — Form. par réduct. catalyt. sous pression de la méthyléthylcétone, **4**, 846 (*Ipatief*).
- (*Chloro-3*). (*Alc.*). Réclam. de priorité, **3**, 221 (*Krassousky*).
- BUTYLIQUE (ACÉTYL-4) (*Alc.*). Cond. avec CH^3MgI , **4**, 478 (*Kovacevic*).
- BUTYLIQUE (*Iso*). (*Alc.*). Déshydrat. catalyt. en prés. d'argile, **3**, 118 (*Bouveault*). — Déshydrat. catalyt. par Al^2O^3 , **3**, 201 (*Senderens*). — Form. par act. de NO^2H sur l'isobutylamine, **3**, 221 (*Henry*). — Dédoubl. catalyt. en prés. de braise, **3**, 851, 939 (*Lemoine*). — Cond. avec le benzyrate de Na, **3**, 854 (*Guerbet*). — Réact. color. avec l'ald. *p*-diméthylaminobenzoïque, **3**, 1042 (*Fleig*). — Prés. dans l'essence d'eucalyptus, **4**, 177 (*Smith*). — Comb. de MgBr^2 et MgI^2 avec l'acétate, le benzoate, **4**, 191, 192 (*Menschutkin*). — Solub. dans CO^2 liq., **4**, 398 (*Buchner*). — Act. du dér. sodé sur PCl^3 , **4**, 849 (*Arbousoff*). — Form. de l'isobutyrate par act. de l'isobutylate d'Al sur l'ald. isobutyrique, **4**, 1121 (*Tichtchenko*). — Form. d'éth. par act. de l'amalgame de Mg sur l'ald. isobutyrique, **4**, 1123, 1124 (*Tichtchenko, Grigorieff*).
- (*Bromo-2*) (*Alc.*). Form. du bromoisobutyrate par act. de l'éthylate d'Al sur l'ald. bromoisobutyrique, **4**, 1132 (*Tichtchenko, Vichniakoff*).
- (*Chloro-2*) (*Alc.*). Prép. par add. de HCl à l'oxyde d'isobutylène, **4**, 100 (*Henry*); **4**, 573 (*Krassousky*).
- BUTYLIQUE (*Iso-tert.*) (*Alc.*). Form. dans l'act. de NO^2H sur l'isobutylamine, **3**, 221. — Prép. et propr. de l'acétate, **3**, 800 (*Henry*). — Form. du dér. aminé par cond. de NH_3 avec l'oxyde d'isobutylène, propr., **3**, 1006 (*Krassousky*).
- (*Chloro*) (*Alc.*). Prép. par cond. de CH^3MgI avec la chloracétone ou l'éth. chloracétique, **4**, 100 (*Henry*). — Form. par add. de HCl à l'oxyde d'isobutylène, **4**, 573 (*Krassousky*).
- BUTYLSULFINE (ETHYLISO-*tert.*) (*Di*). Ferrocyanure, **4**, 1498 (*Hofmann, Ott*).
- BUTYRALDOL (*Iso*). Form. par act. de l'isobutylate d'Al sur l'ald. isobutyrique, **4**, 1121 (*Tichtchenko*).
- BUTYRIQUE (*Alc.*). Form. de l'éth. par hydrogénat. catalyt. de l'acétylacé-

- tate, **3**, 232 (*Sabatier, Mailhe*). — Viscosité des mél. avec la pyridine, **3**, 244 (*Tsakalotos*). — Cond. de l'éth. avec l'éth. acétique, **3**, 806 (*Wahl*). — Vit. d'hydrol. de l'amide par NaOH, **4**, 79 (*Crocker, Lowe*). — *p*-Toluide, nitro-3-*p*-toluide, butyryl-4-toluylenediamine et butyryl-4-azimidotoluène, **4**, 255 (*Fichter, Rosenberger*). — Equil. avec l'alc. isoamyl., **4**, 293 (*Dietsch*). — Pt. de f. de l'éth. éthyl., **4**, 299 (*Guttmann*). — Intens. de sapidité, **4**, 564 (*Becker, Herzog*). — Cond. élect. des sol. dans HCl et HBr, **4**, 647 (*Archibald*). — C^o d'éthérificat. par CH³OH, **4**, 853 (*Sudborough, Gittins*). — Prés. dans le morinda longiflora, **4**, 1009 (*Barrowcliff, Tulin*). — Prés. dans l'essence de muscade, **4**, 1097. — Prés. dans le micromeria chamissonis, **4**, 1153 (*Power, Salway*). — Conduct. des mél. de l'ac. avec ses sels de K, Na, Ba, **4**, 1201 (*Barmwater*). — Emploi comme solvant ébullioscopique, **4**, 1295 (*Beckmann*). — Transf. en ac. β-oxybutyrique dans l'organisme, **4**, 1365 (*Friedmann*). — Form. par la putréfaction de la caséine et de la gélatine, **4**, 1369 (*Neuberg, Rosenberg*). — Transf. en acétone dans le foie, **4**, 1447 (*Engel, Marx*). — Transf. en ac. acétylacétique dans le foie, **4**, 1448 (*Embden, Engel*). — Act. de CaC², **4**, 1604 (*Hachn*).
- (Amino-2-) (Ac.). Propr. de l'éth. méthyl. et de son chlorh., de l'amide. Nitrat. de l'anil., dér. mono et dinitrés, **3**, 1047, 1048 (*Franchimont, Friedmann*). — Prép. et propr. du dér. α-aminobutyrylé, transf. en dicétopipérazine, **4**, 326 (*Fischer, Raske*). — Destinée dans l'organisme de l'ac. et de ses dér. mono et di-*n*-méthylés, **4**, 1364, 1365 (*Friedmann*). — Non transf. en acétone dans le foie, **4**, 1447 (*Embden, Marx*). — Cond. avec CNH et l'ald. acétique. Prép. et propr. du dér. *n*-α-carboxyéthylé, sel de Cu, éth. éthyl., isom., **4**, 1611, 1612 (*Stadnikof*).
- (Amino-3-) (Ac.). Act. de la levure, **4**, 1378 (*Ehrlich*).
- (Amino-4-) (Ac.). Form. du dér. *n*-méthylé par hydrol. de la méthyl-1-pyrrolidone, **4**, 1236 (*Tafel, Wassmuth*).
- (Amino-2-oxy-4-) (Ac.). Synth., propr., lactone, dér. benzoylés de l'ac. et de la lactone, **4**, 1485 (*Fischer, Blumenthal*).
- (Bromo-2-) (Ac.). Cond. de l'éth. avec l'iode d'allyle et Zn, **4**, 101, 103 (*Reformatsky*). — Act. de Mg sur l'éth. en prés. de div. ald., **4**, 854 (*Tseltner, Reformatsky*). — Cond. de l'éth. avec la cyclopentanone, **4**, 1079 (*Fleischer*). — Transf. de l'amide en ald. propionique, **4**, 1127 (*Mossler*).
- (Bromo-2-3-) (Di-) (Ac.). *p*-Toluide, **4**, 254 (*Fichter, Preiswerk*).
- (Chloro-2-) (Ac.). *p*-Toluide. Cond. du chlorure avec la tropine, **4**, 1252 (*Wolfenstein, Rolle*).
- (Chloro-3-) (Ac.). *p*-Toluide. Cond. du chlorure avec la tropine, **4**, 1252 (*Wolfenstein, Rolle*).
- (Chloro-4-) (Ac.). *p*-Toluide. Cond. du chlorure avec la tropine, **4**, 1252 (*Wolfenstein, Rolle*).
- (Imino-3-) (Ac.). Act. du nitrite d'amyle sur le nitrile, **4**, 247 (*Lublin*).
- (Imino-3-isonitro-2-) (Ac.). Form. du sel d'Am du dér. nitrosé du nitrile par act. du nitrite d'amyle sur le nitrile iminé-3; propr., **4**, 217 (*Lublin*).
- (Oxy-2-) (Ac.). Form. d'ald. propionique à part. du sel mercurique, **3**, 420 (*Guerbet*).
- (Oxy-3-) (Ac.). Form. de l'éth. éthyl. par act. de l'éthylate d'Al sur l'ald. acétique, **4**, 984 (*Tichtchenko*). — Form. dans l'org. à part. de l'ac. butyrique, **4**, 1365 (*Friedmann*). — Transf. en acétone dans le foie, **4**, 1447 (*Embden, Marx*).
- (Oxy-3-4-) (Di-) (Ac.). Prép. par cond. de la monochlorhydrine de la glycérine avec CNK. Déshydrat. Prép., propr. et dér. benzoylé de la lactone, **3**, 834, 835 (*Carré*).
- (Oxy-) (Tri-) (Ac.). Form. par act. de H²O² en sol. alcaline sur le levulose, **4**, 1528 (*Buchner, Meisenheimer, Schade*).
- BUTYRIQUE (Ald.). Cond. avec NH³, **4**, 183, 185 (*Titchibabine*). — Form. à part. du butylène-1, **4**, 1208 (*Demjanow*).
- (Ethoxy-2-4-oxy-3-) (Ald.). Form. par aldolisat. de l'ald. éthoxyacétique, propr., **4**, 224 (*Friedl*).
- (Oxy-3-) (Ald.). Condensation, **4**, 902 (*Raper*). — Form. par act. de l'éthylate d'Al sur l'ald. acétique, **4**, 983, 984 (*Tichtchenko*). — Form. par act. de l'amalgame de Mg sur l'ald. acétique, **4**, 1124 (*Tichtchenko, Voronkoff*). — Transf. en ac. β-oxybutyrique dans l'organisme, **4**, 1365, 1366 (*Friedmann*).
- (Oxy-2-3-) (Di-) (Ald.). Form. par act. des alcalis sur CH³O, **4**, 76 (*McLeod*).
- BUTYRIQUE (ACÉTYL-3-) (Ac.). Form. par oxydat. de la méthyl-3-cyclohexène-2-one-1, **4**, 452 (*Rabe*).

YRIQUE (ACÉTYL-4) (Ac.). Transf. dihydrorésorcine, **3**, 426 (*Blaise, aïre*).

YRIQUE (CARBONAMIDO-AZO-ISO-) (c.). Prép. et propr. de l'éth., **4**, 3 (*Bailey, Knox*).

YRIQUE (CÉTO-2-3) (Di-) (Eth.). Act. CO^2K^2 , act. de l'eau, **4**, 1126 (*eniss*).

YRIQUE (Iso-) (Ac.). Prés. de l'éth. éthyl. dans l'essence de térébenthine finlandaise, **4**, 63 (*Aschan*). —

Act. d'hydrol. de l'amide par NaOH , **79** (*Crocker, Love*). — Prép. et propr. des *o* et *p*-tolylhydrazides, transf. en indolinones, **4**, 279 (*Brun-*

er). — Coeff. de frottement interne de l'anh., solub. de $(\text{CH}^3)^4\text{NI}$, conduct. électr. des sol., **4**, 403, 5 (*Walden*). — Solub. dans l'eau libre et en prés. de div. sels, **4**, 3.

— Sép. de sa sol. aq. sous infl. des sels métalliques, **4**, 1025 (*mirnof*). — Form. de l'éth. isobutyl. par act. de l'isobutylate d'Al sur l'ald. isobutyrique, **4**, 1121 (*Tichtchenko*).

— Form. d'éth. de l'isocolligol par act. de l'amalgame de *g* sur l'ald. isobutyrique, **4**, 1123, 24 (*Tichtchenko, Grigorief*).

— (Amino-2-) (Ac.). Prép., **4**, 189, 10 (*Zélinisky, Stadnikof*). — Dessinée du dér. *n*-méthylé dans l'org., **4**, 1384 (*Friedmann*).

— (Bromo-2-) (Ac.). Cond. de l'éth. avec l'iodeure d'allyle et Zn , **4**, 102, 103 (*Reformatsky*).

— Cond. du bromure avec l'éth. malonique sodé, **4**, 274 (*Benary*). — Act. de Mg sur l'éth., **4**, 853 (*Salkind*); **4**, 854 (*Tseltner, Reformatsky*).

— Act. de Mg sur l'éth. en prés. des d. benzoïque et *p*-toluique, **4**, 854, 855 (*Tseltner, Reformatsky*).

— Form. de l'éth. bromisobutyl. par act. de l'éthylate d'Al sur l'ald. bromisobutyrique, **4**, 1122 (*Tichtchenko, Vichniakof*).

— Transf. de l'amide en acétone, **4**, 1127 (*Mossler*).

— (Chloro-2-) (Ac.). Cond. de l'éth. avec CH^3MgBr , **4**, 104 (*Henry*).

— (Oxy-3-) (Ac.). Cond. du chlorure acétylé avec l'iodeure de Zn -isopropyle, **3**, 476 (*Blaise, Hermann*).

YRIQUE (Iso-) (Ald.). Cond. avec l'éth. malonique, **4**, 295 (*Blanc*). —

Form. par catal. de l'alc. isobutyl. par la braise, **3**, 939 (*Lemoine*). —

Hydrogénat. catalyt. en vase clos en prés. de Fe , **4**, 224 (*Ipatiew*). —

Form. par oxydat. de la leucine par H^2O^2 , **4**, 372 (*Brein, Baudisch*).

— Cond. avec le glyoxal, **4**, 476 (*Mosinger*). — Act. de la chaleur en prés. de Al^2O^3 , **4**, 847 (*Ipatief*). —

Act. de l'isobutylate d'Al, **4**, 1121 (*Tichtchenko*). — Act. de l'amalgame de Mg , **4**, 1123 (*Tichtchenko, Grigorief*). — Form. à part. de l' α -bromisovaléramide, **4**, 1127, 1128 (*Mossler*).

— — (Bromo-2-) (Ald.). Act. de l'éthylate d'Al, **4**, 1122 (*Tichtchenko, Vichniakof*).

— — (Chloro-2-) (Ald.). Act. de CH^3MgBr , **3**, 559 (*Henry*).

BUTYRIQUE (PROPIONYL-4-) (Ac.). Prép., propr., semicarb., oxime, éth. méthyl. et éthyl.; transf. en méthyl-dihydrorésorcine, **3**, 424, 425 (*Blaise, Maire*).

BUTYRIQUE (PROPIONYL-4-ACÉTYL-2-) (Ac.). Prép. de l'éth. par cond. de l'éth. acétylacétique avec la β -chloréthyl-éthylcétone, propr., semicarb., transf. en éth. éthylcyclohexénone-carbonique, **3**, 416, 418 (*Blaise, Maire*).

BUTYROBÉTAÏNE (MÉTHYL-4-) (TRI-). Form. à part. de la carnitine. Ident. du dér. hydroxylé-3 avec la carnitine, **4**, 1346 (*Krimberg*).

BUTYROLACTONE (MÉTHYL-2-2-) (DI-). Transf. en ac. et éth. diméthyl- γ -bromobutyriques, **3**, 288 (*Blanc*).

BUTYROLACTONE-CARBONIQUE-4 (ÉTHYL-4-) (Ac.). Form. de l'éth. par act. de CNH sur l'éth. propionyl- β -propionique ou à part. de la vinyléthylcétone. Propr. de l'éth. et de l'ac., **3**, 286 (*Maire*).

BUTYRYLACÉTIQUE (Eth.). Prép., **3**, 806 (*Wahl*).

BUTYRYLACÉTONE. Transf. en dinitrile de l'ac. dioxy-2,4-propyl-2-méthyl-4-glutarique, **4**, 1046 (*Fittig, v. Panayeff*).

BUTYRYLCARBINOL (MÉTHYL-ISO-) (DI-). Form. à part. de l' α -chlorodiiisopropylcétone. Propr., réduct., **4**, 1205 (*Favorsky*).

BUTYRYLISOBUTYRIQUE (ISO-) (ETH-). Form. par act. de Mg sur le bromisobutyrate d'éthyle, propr., **4**, 853 (*Salkind*); **4**, 854 (*Tseltner, Reformatsky*).

C

CACAO. Anal. calorimétrique, **4**, 619 (*Laugbein*). — Compos. des fibres brutes, **4**, 1531 (*Matthes, Streiberg*). — Hydrol. des semences, de l'écorce. Constituants du beurre, **4**, 1531 (*Tollens, Maurenbrecher*).

CADMIUM. Rech. et dos. de traces de Zn en prés. de Cd, **3**, 114 (*Bertrand, Javillier*). — Act. catalyt. de Cd pulv. sur l'alc. éthyl., **3**, 190 (*Senderens*). — Infl. de CdO sur la comb. de N et H, **3**, 521 (*Wollereck*). — Act. sur NaOCl, **3**, 537 (*Brochet*). — Catalyse des alcools prim. par CdO, **3**, 802 (*Sabatier, Mailhe*). — Hydrol. du comp. $\text{Cd} \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, **3**, 807 (*Muller, Brot*). — Comb. de l'iodeure avec le cinéol, le diphenylsulfoxyde, le nitrosobenzène, **4**, 80, 81 (*Pickard, Kenyon*). — Alliages As-Cd, **4**, 95 (*Gemtchoujny*). — Sép. de Zn à l'état de sulfure au moyen de l'ac. trichloracétique, **4**, 138 (*Fox*). — Alliages Cd-Sn, Cd-Pb, Cd-Bi, Cd-Pb-Sn, Cd-Bi-Sn, **4**, 151 (*Scofield*). — Chromate double de K, **4**, 206 (*Grægger*). — Cyanure complexe de Mo, dér. ammoniacal, **4**, 207, 208 (*Rosenheim*). — Sép. de Sn, Bi, Sb, **4**, 287 (*Jannasch, Heilmann*). — Dos. de Hg en prés. de Cd, **4**, 336 (*Kollb, Feldhofen*). — Act. sur Ar à haute temp., **4**, 419 (*Cooke*). — Dos. électrol. en prés. de SO^4H^2 avec cathode de Hg et anode rotat., sép. de Al, Mg, Cr, **4**, 558 (*Kollock, Smith*). — Non exist. de l'iodeure de β -Cd, **4**, 572 (*Snell*). — Dos. électrol. avec cathode de Sn, **4**, 612 (*Sherwood, Alleman*). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, **4**, 731 (*Mc Cutcheon*). — Act. du persulfate d'Am, **4**, 765 (*Turrentine*). — Auto-réduct. de CdO dans le vide cathodique. Pt d'éb. du sulfure dans ce vide, **4**, 767 (*Damm, Krafft*). — Act. de Fe, **4**, 767 (*Isaac, Tammann*). — Constit. de l'amalgame, **4**, 772 (*Phail-Smith*). — Sensibilité de div. réact., **4**, 831 (*Emich*). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. isobutyrique dans l'eau, **4**, 834 (*Smirnov*). — Prép. de div. sels colloïdaux, **4**, 962 (*Veimann*). — Vit. de réduct. de l'oxyde par CO, exist. d'unsous oxyde, **4**, 978 (*Brislee*). — Act. des nitrates de Ag et Hg sur CdO, **4**, 979 (*Biltz, Zimmermann*). — Sulfate basique, **4**, 1037 (*Pickering*). — Alliages Cd-Zn, Cd-Cu, **4**, 1174 (*Pouchine*). — Chromate:chromate pyridique, **4**, 1183, 1184 (*Briggs*). — Alliages Cd-Zn, **4**, 1196 (*Hindrichs*). — Alliages K-Cd, **4**, 1196 (*Smith*). — Propr. de NaCdHg, **4**, 1308 (*Jannecke*). — Chlorure double de choline, **4**, 1315 (*Schmidt*). — Act. de NH_3 , **4**, 1396 (*Henderson, Galletly*). — Sulfate triple de K et Ca, **4**, 1398 (*d'Auso*).

CAFÉ. Infl. des infusions sur les tases digestives, **4**, 1576 (*Togan*).
CAFÉINE. Comb. du chlorh. avec Fe et FeBr³, **4**, 282, 283 (*Christensen*). — Act. de l'ac. diazobenzène-sulfonique, **4**, 328 (*Burian*). — Solub. dans div. solvants, **4**, 5 (*Seidell*).
CAFÉIQUE (Ac.). Constit., **4**, 14 (*Pauly, Neukam*).
CALCIUM, Applic. du zincate de Ca: dos. de Zn, **3**, 2. — Applic. du zincate à la rech. de petites qqt-s de Zn en prés. d'autres métaux; rech. et dos. de traces de Zn en prés. de Ca, **3**, 114 (*Bertrand, Javillier*). — Prép. et propr. de l'aurate, **3**, 22 (*Meyer*). — Compression du phosphate, **3**, 344 (*Spring*). — Act. sur C^0Cl^4 , form. du carbure, **3**, 361, 362 (*Matignon*). — Rech. de Ba en prés. de Ca, **3**, 486, 488, 489, 491, 492 (*Caron, Raquet*). — Déshydrat. catalyt. de $\text{C}^0\text{H}^3\text{OH}$ en prés. de SO^4Ca , **3**, 564, 634 (*Senderens*). — Prép. et propr. du siliciure, **3**, 619 (*Hackspill*). — Rech. qualit. en prés. de PO^4H^2 , etc., **3**, 624 (*Caron, Raquet*). — Prés. de CO^2Ca crist. dans l'urine, **3**, 783 (*Barral*). — Act. de CaCl^2 sur div. citones, **3**, 824, 829 (*Bodroux, Taboury*). — Act. catalyt. déshydratante des phosphates, **3**, 823 (*Senderens*). — Absence dans les sucs intestinal et pancréatique, **3**, 846, 847 (*Pozerski*). — C⁰⁰ thermochimiques des oxyde, peroxyde, hydrate, **3**, 1004 (*de Forcrand*). — Infl. des azotate et chlorure sur la solub. de la gelatine, **3**, 1055 (*des Bancelis*). — Infl. des sels sur la pp^{tes} des plastines, **4**, 51 (*Lukomnik*). — Act. de CO^2 sur le sulfure, **4**, 55 (*Berl. Rutenner*). — Absorpt. de N par le carbure; infl. des sels de Ca, **4**, 55 (*Polzeniusz*). — Dos. de CO^2 dans le chlorure de chaux, **4**, 57 (*Philsophoff*). — Emploi des nitrates dans les fusions oxydantes. Applic. au dos. de P et S dans les subst. végétales, **4**, 57 (*Stutzer*). — Sulfate double sodique, **4**, 65 (*Bell*). — Solub. des mél. de $\text{CaCl}^2\text{-NaCl}$, $\text{SO}^4\text{Ca-SO}^4\text{Na}^2\text{-NaCl}$, $\text{CO}^4\text{Ca-NaCl}$, $\text{CO}^4\text{Ca-NaCl-SO}^4\text{Na}^2$, etc.; sulfates double sodique, **4**, 66 (*Cameroon, Bell, Robinson*). — Spectre dans les flammes à temp. élevée, **4**, 69 (*Hartley*). — Décharge négative de Ca chaud et de CaO dans O, H, He, Ar, **4**, 93 (*Horton*). — Comb. molec. du phosphate monocalcique avec le sulfate, **4**, 89 (*Spring*). — Ppt^{es} des sels calcaires des eaux, **4**, 141 (*Thiele, Flade*). — Caustificat. de

CO^2Na^1 par CaO , 4, 143 (Walter, Wegscheider). — Carbonate double de Na, 4, 143 (Walter, Wegscheider). — Etude des phosphates; act. de NH^3 , phosphate double d'Am, 4, 156 (Bassett). — Sulfate double d'Am, 4, 156 (Bell, Taber). — Solub. du sulfate dans les sol. de NaCl , 4, 156 (Cameron). — Accumulat. de l'oxalate dans l'écorce des eucalyptus, 4, 178 (Smith). — Sulfate mixte de Ca et Am, 4, 202 (d'Aus). — Chromate double de K, 4, 206 (Græger). — Sulfate double titanique, 4, 210. — Sulfate double stannique, 4, 211 (Weinland, Kuhl). — Comb. de CaCl^2 avec div. ac. org., 4, 225 (Menschutkine). — Act. de N sur le carbure; form. de CaCN^2 , infl. de div. facteurs, 4, 238 (Rudolf). — Hydrol. du carbonate, 4, 284 (Le Blanc). — Sulfate double de Sb, 4, 297 (Kühl). — Infl. des sels sur la ppt^{ion} de la caséine et de la paracaseïne par NaCl , 4, 358 (Schmidt-Nielsen). — Courbes de refroid. de CaCl^2 fondu, 4, 387 (Plato). — P^{te} de f. des mél. d'anorthite et d'albite, 4, 393 (Day, Allen). — Propr., emploi en métallurgie, 4, 427 (Pratt). — Ferrocyanure, 4, 473 (Dains). — Emploi de $\text{CaCl}^2.6\text{H}^2\text{O}$ en cryoscopie, C^{te} cryoscopique, 4, 563, 750 (Livingston, Morgan, Benson). — Déterm. dans les eaux pour chaudières, 4, 609 (Hale). — P^{te} de f. et C^{te} cryoscopique de $\text{Ca}(\text{NO}^3)^2.4\text{H}^2\text{O}$, 4, 649, 1172 (Livingston, Morgan, Owen). — Borates divers, 4, 653 (Meyerhoffer, van't Hoff). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, 4, 731 (McCutcheon). — Sép. électrol. de Na, K, Ba, Sr, 4, 731 (Lukens, Smith). — Equil. des syst. CO^2Ca , CO^2Na^1 , H^2O et $\text{CO}^2\text{Ca} + \text{CO}^2\text{Na}^1 + \text{NaOH} + \text{H}^2\text{O}$, 4, 733 (Wegscheider). — Act. de l'amalgame sur les sol. salines de K, Na, Sr, Ba, Li, Mg, 4, 741 (Phail-Smith). — Infl. de CaCl^2 et CaBr^2 sur le spectre d'absorpt. des sol. aq. de CuCl^2 , CuBr^2 , CoCl^2 , 4, 753 (Jones, Uhler). — Dessic. du sulfate dans le vide cathodique, 4, 756 (Krafft). — Prép. et propr. des silicates, 4, 757. — Act. du carbure sur SiO^2 . Prép. de l'anorthite, 4, 757 (Gerstein). — Solub. de CO^2Ca dans les sol. aq. de KCl et SO^2K^2 , 4, 760 (Cameron, Robinson). — Act. de CaO sur SO^2Cu Solub. de SO^2Ca dans les sol. de SO^2Cu , 4, 769 (Bell, Taber). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. isobutyrique dans l'eau, 4, 834 (Smirnof). — Sulfates doubles de Rb, 4, 836 (d'Ans, Zek). — Aspect

microscopique du tartrate, applic. à la rech. de l'ac. tartrique, 4, 877 (Sullivan, Crampton). — Carbonates doubles de Na, 4, 898 (Buetschli). — Ferrocyanures doubles de K et NH^4 , 4, 897 (Brown). — Prép. de sels colloïdaux, 4, 962 (Veimann). — Act. de l'ozone sur l'hydrate, 4, 967 (Manchot, Kampschulte). — Syngénite ammoniacale, 4, 974 (d'Aus). — Comb. avec C (exp. de cours), 4, 1036 (Knocht). — Act. des alcalis sur le sulfate, 4, 1037. — Act. de CaO sur SO^2Cu et SO^2Ni , bouillie bordelaise, 4, 1037, 1038 (Pickering). — Abais^s. moléc. et conduct. électr. des sol. du chlorure et du nitrate, 4, 1106 (Jones, Pearce). — Dens. de l'iodure, 4, 1114 (Baxter, Brink). — Réact. entre CaO et S, 4, 1114 (Thatcher). — Nitrite double de Cs, 4, 1117 (Jamieson). — P^{te} de f. et C^{te} cryoscopique de $\text{NO}^3.\text{Ca}, 4\text{H}^2\text{O}$, 4, 1172 (Livingston, Morgan, Owen). — Conduct. électr. des sol. du nitrate dans les alc. méthyl., éthyl., propyl. aqueux et dans les mél. de ces alcools, 4, 1289 (Jones, Lindsay, Carroll). — Chaleur de form. de $\text{Ca}(\text{NH}^3)^2$, 4, 1301 (Kraus). — Constit. des sels basiques, 4, 1304. — Constit. des apatites, 4, 1305 (Werner). — Besoin de chaux de l'organisme en croissance, 4, 1373, 1374 (Aron, Seibauer). — Act. de N sur $\text{CaCl}^2 + \text{CaCl}^2$, 4, 1396 (Fischer Ring). — Sulfate double de Ce, 4, 1398. — Sulfates triples de K et Mg, Cu, Cd, Ni, Zn, 4, 1398 (d'Ans). — Utilisat. des div. formes de la chaux alimentaire en vue de sa fixation sur l'animal en voie de croissance, 4, 1451 (Aron, Fresch). — Transf. du nitrate en nitrite et en NO^2Na , 4, 1461 (Morgan). — Prép. des sels colloïdaux, 4, 1538 (Neuberg, Rewald). — Calcaire triboluminescent, 4, 1539 (Beliaeff).

CALMATAMBÉINE. Form. à part. de la calmatambine, propr., 4, 456 (Pyman).

CALMATAMBINE. Extract. du calmatambo. Propr. dér. acétyl, dédoubl., 4, 456 (Pyman).

CALORIMÉTRIE. Nouv. dispositif d'obus calorimétrique 3, 188 (Rengade). — Remarques sur le travail de Richards, Henderson et Forbes sur l'éliminat. de la variat. consécutive du thermomètre en calorimétrie, 4, 402 (Jaeger, Stoinwehr). — Vit. de comb. et pression développée dans la bombe calorim. 4, 468 (Benedict, Fletcher). — C^{te} et variables du calorimètre de Parr, 4, 752 (Parr). —

- Correction du rayonnement, **4**, 1294 (*Schukarcw*). — Correct. relative à la prés. de H. dans O employé dans la bombe, **4**, 1591 (*Zoubof*).
- CAMPHANE. Nomenclature, **4**, 267 (*Kondakow*).
- CAMPHANE (Iso-). Nomenclature, **4**, 267 (*Kondakow*).
- CAMPHANE (Nor-). Nomenclature, **4**, 267 (*Kondakow*).
- CAMPHANE (Nor iso-). Nomenclature, **4**, 267 (*Kondakow*).
- CAMPHÈNE. Propr. du camphène d'abies sibirica, **4**, 318 (*Schindelmeyer*). — Mécanisme de la transf. en chlorure d'isobornyle, **4**, 812 (*Semmler*). — Prés. dans l'essence de muscade, **4**, 1096 (*Power, Salway*). — Transf. en ac. déhydrocamphénique, **4**, 1227 (*Konovalof*).
- CAMPHÈNE (Homo-). Prép. à part. du camphre, propr., oxydat., **4**, 1077 (*Wienhaus*).
- CAMPHÉNILIQUE (DÉHYDRO-) (Ac.). Prép. à part. du camphène. Propr., sels de Na, Ag, chlorure, amide, **4**, 1227, 1228 (*Konovalof*).
- CAMPHÉNYLIQUE (Homo-) (Ac.). Form. à part. de l'homocamphre. Propr., transf. en camphre, **4**, 1077 (*Wienhaus*).
- CAMPHÉNYLONE. Constit., synth., **3**, 1156, 1157 (*Bouvesault, Blanc*).
- CAMPHÉROL. Form. de la comb. glycuronique du 1-camphérol dans l'organisme après ingestion de camphre **4**, 1676 (*Mayer*).
- α -CAMPIDONE. Prép. à part. de l'ac. α -aminocampholique, propr., picrate, **4**, 805 (*Rupe, Splittberger*).
- β -CAMPIDONE. Prép. à part. de l'ac. β -aminocampholique, propr., picrate, **4**, 805 (*Rupe, Splittberger*).
- CAMPHOCARBONIQUE (Ac.). Act. optique des camphocarbonates d'amines de la série grasse et de la série aromat., **3**, 476. — Etat des sels d'amines en sol.; sels de propylamine, diéthylamine, butylamine, aniline, **3**, 1052 (*Minguin*).
- CAMPHOFORMÈNE - AMINO - CARBONIQUE (Dis-) (Ac.). Form. par act. de l'hydrazine sur l'ac. camphoroxalique. Propr., **4**, 807 (*Tingle, Robinson*).
- CAMPHOFORMÈNE - AMINO - CARBONIQUE (CABBAMYL-) (Ac.). Prép. par act. de la semicarbazide sur l'ac. camphoroxalique. Propr., **4**, 806 (*Tingle, Robinson*).
- CAMPHOFORMÈNE - AMINO - CARBONIQUE (FORMAMIDYL-) (Ac.). Form. par cond. de l'urée avec l'ac. camphoroxalique. Propr., **4**, 806 (*Tingle, Robinson*).
- CAMPHOFORMÈNE - AMINO - CARBONIQUE (MÉTHYL-) (Ac.). Form. par cond. de la diméthylurée avec l'ac. camphoroxalique, **4**, 807 (*Tingle, Robinson*).
- CAMPHOLÉNIQUE (Ac.). Form. du trile par act. de NH_4OH sur le camphre en prés. de HCl , **4**, 812 (*Lapworth*).
- CAMPHOLIQUE (Ac.). Form. par act. de KOH sur le bornéol, **3**, 882 (*Guerbet*).
- α -CAMPHOLIQUE (Amino-) (Ac.). Prép. chlorh., chloroplat.; transf. en β -campholidone, **4**, 805 (*Rupe, Splittberger*).
- β -CAMPHOLIQUE (Amino-) (Ac.). Prép. chlorh., urée; transf. en β -campholidone, **4**, 805 (*Rupe, Splittberger*).
- CAMPHOLIQUE (Iso-) (Ac.). Form. par act. de KOH sur le bornéol, **3**, 882 (*Guerbet*).
- CAMPHOMÉTHANE (PHÉNYL-) (Di-). Prép., isomérisation, dér. benzylé, **3**, 1181, 1182 (*Haller, Bauer*).
- CAMPHOMÉTHYLENE (PHÉNYL-) (Di-). Réduct., **3**, 1181 (*Haller, Bauer*).
- CAMPHOQUINONE. Act. de NH_4OH en prés. de HCl , **4**, 453, 454 (*Lapworth*). — Oxydat. par H_2O_2 . Form. à part. du n -éthylisonitrosocamphre, **4**, 871 (*Forster, Holmes*).
- β -CAMPHORAMIQUE (Ac.). Transf. en ac. amino- β -campholique, **4**, 805 (*Rupe, Splittberger*).
- CAMPHORIMIDE. Sels de Cu, **4**, 7 (*Ley, Werner*).
- CAMPHORIQUE (Ac.). Form. de l'imide par act. de NH_4OH sur la camphoquinone en prés. de HCl , **4**, 451 (*Lapworth*). — Applic. au fractionnement des terres *yttriques*, **4**, 836 (*James*). — Form. de l'anh. par act. de H_2O_2 sur la camphoquinone, **4**, 871 (*Forster, Holmes*). — n -Nitro et n -nitrosophénylhydrazides. Bromo-4-dibromophénylhydrazides, dér. n -nitrosés et n -nitrés. Anilides p -bromé, p -bromé- m -aminé, p -aminé et p -aminé- m -bromé, **4**, 1007, 1008 (*Wootton*). — Coeff. de partage. C^o d'équil., conduct. des sol. salines, **4**, 1286 (*Chandler*).
- CAMPHORIQUE (Homo-) (Ac.). Transf. de l'anh. en camphre, **3**, 778, 780 (*Blanc*).
- CAMPHOROXALIQUE (Ac.). Act. de la semicarbazide, de l'urée, des méthylurées, de l'hydrazine, de la phénylhydrazine, etc., **4**, 806-808 (*Tingle, Robinson*).
- CAMPHORYL-AZOIMIDE. Propr., act. de KOH , **4**, 171 (*Forster, Fierz*).
- CAMPHORYLDITHIOCARBAMIQUE (Ac.). Propr., éth. méthyl., dér. benzyle. act. de NO_2H , **4**, 1003 (*Forster, Jackson*).

MPHORYLSEMICARBAZIDE. Prép. et propr. de l'oxime. Act. de SO^{II}_2 . Oxime isom., dér., 4, 171 (*Forster, Tierz.*).

MPHORYLTHIOCARBIMIDE. Form. à part. de l'ac. camphoryldithiocarbamique. Propr., 4, 1002 (*Forscr, Jackson*).

MPHORYLTHIOSEMICARBAZIDE (PHÉYL-). Prép., prop., 4, 1003 (*Forscr, Jackson*).

MPHRE. Prép. à part. de l'anb. homocamphorique, 3, 778, 780 (*Blanc*). — Réact. colorées avec les ald.

-oxybenzoïque, *p*-diméthylaminoenzoïque, la vanilline, 3, 1041 (*Fleig*). — Solub. dans CO_2 liq., 4, 98 (*Buchner*). — Régénérat. à part.

e l'oxime par HCl et CH_3O , 4, 453 (*Lapworth*). — Act. de NH_4OH en rés. de HCl , 4, 454 (*Lapworth*). —

ryoscop. et conduct. électr. des ol. dans l'anb. acétique aq., 4, 740 (*Parsons*). — Réduct. catalyt. sous pression, 4, 846 (*Ipatief*). — Transf.

u homocamphène. Form. à part. de ac. homocamphénylique, 4, 1077 (*Wienhaus*). — Cond. avec $\text{MgC}\equiv\text{CMgBr}$, 4, 1205 (*Iotitch*). — Destinée dans l'org. du chien, 4, 576 (*Mayer*).

(Amino-). Iodométh. du dér. *n*-iméthylé, 4, 1243 (*Rabe, Schneider*).

(Bromo-) Act. des éth. nitreux en rés. de $\text{C}^{\text{H}}\text{ONa}$, 4, 1005 (*Clarke, apworth, Wechsler*).

(Isonitroso-). Transf. en camphoquinone par HCl et CH_3O , 4, 453 (*Lapworth*). — Act. du diazomé-

ane, dér. *n*-méthylé. Act. du chlorure de *p*-nitrobenzyle en prés. de $\text{H}^{\text{O}}\text{Na}$; dér. *p*-nitrobenzylés. Dér. -éthylé, 4, 870, 871 (*Forster, Holmes*). — Form. à part. du bromocamphre, 4, 1005 (*Clarke, Lapworth, Wechsler*).

(Nitro-). Act. de div. impuretés et de COCl_2 sur la multirotation, 1005, 106 (*Lowry, Magron*).

(MPHRE (BENZYLIDÈNE-). Cond. avec $\text{H}^{\text{H}}\text{MgBr}$, 3, 1181, 1182 (*Haller, auer*).

(MPHRE (IMINO-). Act. de la formalhyde, 4, 871 (*Forster, Holmes*).

(MPHRE-SULFONIQUE (Ac.). Applic. à dédoubl. de l'hydrate de benzyléthylammonium, 4, 306 (*Wedekind, Frœlich*). — Applic. au

dédoubl. du *p*-anisylméthylallylbenzylammonium et du *p*-éthoxyphénylbenzylallylméthylammonium, 4, 30.

— Applic. au dédoubl. du phénylbutylbenzylméthylammonium, 4, 31 (*Wedekind, Frœlich*). — Sels

de méthyl-, benzylquinolinium, de

benzyl-, éthylkairolinium, 4, 946 (*Buckney, Jones*).

— (Bromo-) (Ac.). Sel de benzylphényl-éthylméthylammonium, 4, 306 (*Wedekind, Frœlich*). — Sels d'allyl-, benzyl-, propyl-kairolinium, 4, 946 (*Buckney, Jones*).

CANNABINOL. Extract. du haschich. Propr., oxydat. nitrique, 4, 815 (*Czerkis*).

CAPRIQUE (Ac.). C^{O} d'éthérif. par CH_3OH , 4, 853 (*Sudborough, Gittins*). — Transf. en acétone dans le foie, 4, 1447 (*Embden, Marx*). — Prés. d'éth. dans l'essence d'américan penny royal, 4, 174 (*Barrowcliff*).

CAPROÏQUE (Ac.). Vit. d'hydrol. de l'amide par NaOH , 4, 79 (*Crocker, Lowe*). — C^{O} d'éthérif. par CH_3OH , 4, 853 (*Sudborough, Gittins*). — Transf. en acétone dans le foie, 4, 1447 (*Embden, Marx*). — Form. par oxydat. de l'ac. sativique, 4, 1549 (*Goldsobel*).

— (Amino-2-) (Ac.). Prés. dans les prod. d'hydrolyse de la caséine, 4, 1128 (*Heckel*). — Prés. dans les prod. d'hydrol. des vertèbres cervicales de bœuf, 4, 1128 (*Samet*). —

— Destinée dans l'org. de l'ac. et des dér. mono et di-*n*-méthylés, 4, 1364, 1365 (*Friedmann*). — Non transf. en acétone dans le foie, 4, 1447 (*Embden, Marx*).

— (Amino-6-) (Ac.). Synth. à part. de la pipéridine. Propr., dér. benzènesulfonylé, nitrile *n*-benzylé, 4, 660 (*v. Braun*).

CAPROÏQUE (Iso-) (Amino-2-) (Ac.). Fluoraluminate, 3, 188 (*Hugouenq, Morel*). — Cond. avec l'isocyanate de menthyle, 3, 567 (*Vallee*). — Form. par hydrol. de la pepsine, 3, 885. — Rendement dans l'hydrol. de l'albume par HCl , HF , SO^{H}_2 , 3, 1150 (*Hugouenq, Morel*). — Infl. sur la form. d'acétone dans l'organisme, 4, 49 (*Borchardt, Lange*). — Form. dans l'hydrol. des plastéines, 4, 51 (*Rosenfeld*). — Form. par act. de NaOBr sur la caséine, 4, 140 (*Skraup, Witt*). — Form. par hydrol. de la désamidoglutine, 4, 142 (*Skraup*). — Prép. des isom. *l* et *d*, 4, 310 (*Fischer, Carl*). — Act. de l'ozone, 4, 332 (*Harries, Langheld*). — Form. par act. du bacillus mesentericus sur la gliadine, 4, 353 (*Abderhalden, Emmerling*). — Form. par hydrol. de l'oxyhémoglobine, 4, 353 (*Abderhalden, Baumann*). — Form. par hydrol. de la syntonine, 4, 353 (*Abderhalden,*

- Saraki*). — Form. par hydrol. de la lactalbumine, **4**, 854 (*Abderhalden, Priham*). — Oxydat. par H^2O^2 , **4**, 372 (*Brein, Baudisch*). — Form. par hydrol. de la kératine, de l'ichtylépine, de la fibrine, **4**, 374, 375 (*Abderhalden, Voilinnovitch*). — Transf. de l'isom. l en ac. d-bromé, **4**, 574 (*Fischer*). — Form. par hydrol. de l'avenine, **4**, 622 (*Abderhalden, Hummelin*). — Cond. des 2 isom. act. avec les ac. bromisocaproïques actifs, **4**, 1052 (*Fischer, Koelker*). — Cond. avec le chlorure phényl- α -bromopropionique, **4**, 1061 (*Fischer, Blank*). — Act. des alc. sur l'anil., **4**, 1062 (*Fischer, Schrauth*). — Form. par hydrol. de la soie d'araignée, **4**, 1335 (*Fischer*). — Infl. sur le dédoublement diastatique de la glycyltyrosine, **4**, 1338 (*Abderhalden, Gigon*). — Résorption dans le tube digestif, **4**, 1341 (*Abderhalden, Prym, London*). — Infl. sur le diabète phlorizique, **4**, 1350 (*Glaessner, Pick*). — Form. par hydrol. de l'ordéine, **4**, 1352 (*Kleinschmitt*). — Form. par hydrol. de l'ac. paranucléique de la caséine, **4**, 1360 (*Reh*). — Destinée du dér. n-méthylé dans l'org., **4**, 1365 (*Friedmann*). — Transf. en fusel par div. champignons, **4**, 1376 (*Pringsheim*). — Extract. du dér. l des prod. d'hydrol. de div. albuminoïdes, **4**, 1378 (*Ehrlich, Wendel*). — Fixat. de CO^2 en prés. de CaO , **4**, 1386 (*Siegfried, Neumann*). — Form. par hydrol. d'une peptone, **4**, 1446 (*Rogozinski*). — Transf. en ac. acétylacétique dans le foie, **4**, 1448 (*Embden, Engel*). — Manière de se comporter des isom. optiques dans le foie, **4**, 1449 (*Embden*). — Propr. du dér. d-bromopropionyle, **4**, 1487 (*Fischer*). — Infl. sur la fermentat. alcool. du sucre, **4**, 1529 (*Pringsheim*). — Transf. en alc. amyl. pendant la fermentat. du sucre, **4**, 1530 (*Ehrlich*).
- (*Bromo-2-*) (Ac.). Dédoublet. par la brucine, propr. des sels isom., **4**, 310 (*Fischer, Carl*). — Form. de l'isom. d à part de la leucine, **4**, 574 (*Fischer*). — Cond. des 2 isom. act. avec les leucines act., **4**, 1052 (*Fischer, Koelker*). — Dér. de la triglycyltyrosine, de l'ac. glutamique. Propr., **4**, 1501 (*Fischer*).
- CAPROÏQUE (Iso) (Ac.). [ETHYL- α -BUTYRIQUE]. Form. du nitrile chloré-4-hydroxylé-2 par act. de CNH sur la β -chlorodithylcétone. Propr. de l'éth., act. de KOH , **3**, 284 (*Maire*). — Form. du dér. hydroxylé-2 par oxydat. de l'oxyde du triéthyl-1.1.2-méthyl-3-propylglycol-1.3, **4**, 112 (*Samet*).
- CAPROÏQUE ISO- (Ac.). [DIMÉTHYL- α -BUTYRIQUE]. Prép. du dér. bromé à part. de la diméthylbutyrolactone. Cond. avec l'éth. malonique sé, **3**, 288 (*Blanc*).
- CAPROYLAMINO- α -ISOCAPROÏQUE (Iso) (Ac.). Prép. et propr. des 4 isom. act., **4**, 1052 (*Fischer, Koelker*).
- CAPRYLIQUE (Ac.). Prés. d'éth. dans l'essence d'américan penny royal, **4**, 175 (*Barrowcliff*). — C² d'éthérif. par CH^2OH , **4**, 853 (*Sudborough, Gattins*). — Form. à part. des prod. d cond. de l'aldol, **4**, 902 (*Raper*). — Prés. dans l'essence de muscade, **4**, 1097 (*Power, Salway*). — Transf. en acétone dans le foie, **4**, 1417 (*Embden, Marx*).
- CAOUTCHOUC. Altération du caoutchouc naturel. Act. de div. agents, soleil, chaleur, etc., **3**, 39 (*Briedejean*). — Propr. et usages du caoutchouc régénéré, **4**, 61 (*Dittmar*). — Act. des gaz nitreux, nitrosites, appl. au dos. du caoutchouc, **4**, 38 (*Alexander*). — Act. des vap. nitreuses, **4**, 319 (*Harries*). — Nitrosite, **4**, 319 (*Gottlob*). — Infl. de CH^2O sur le latex de *Funtumia elastica*, **4**, 637 (*Schidrowitz, Kaye*). — Déterm. de S, **4**, 1331 (*Parr*).
- CARAMEL. Rech. dans le vinaigre au moyen de la terre à foulon, **4**, 341 (*Dubois*).
- CARBAMIQUE (Ac.). Solub. de l'urée dans CO^2 liq., **4**, 336 (*Buchner*). — Réduct. de la p-nitrophenylhydrazide, **4**, 481 (*Borsche, Bocklaire*). — Bromurat. de l'éth. éthyl. dibromuréthane, tribrométhylidèneuréthane. Cond. de l'uréthane avec le bromal, **4**, 911 (*Diels, Ochs*). — Comb. de l'éth. avec $MgBr$ et MgI^2 , **4**, 1609 (*Menschutkin*). — Prép. et propr. des dér. méthyl. éthyl et propylxanthogⁿacétyles, **4**, 1616 (*Frerichs, Rentschler*).
- CARBAMIQUE (THIOL-THIONE-) (Ac.). Prép. et propr. de div. sels metall. constit., **3**, 611, 643-652 (*Delapine*). — Form. de dér. par cond. de la p-phénylène-diamine avec CS^2 et la phénylhydrazine, la pipéridine; propr., **4**, 162 (*Losanitsch*).
- CARBAZOL. Réact. color. avec div. ald. arom., **4**, 1042 (*Fleig*). — Cond. avec l'anil. phthalique et $AlCl^3$, **4**, 186 (*Stummer*). — Hydrogénat., **4**, 335 (*Schmidt, Schall*). — Cond. avec l'iodo-4-anthraquinone, **4**, 498 (*Laube*). — Prod. de cond. avec CH^2O . Applic. à la déterm. des groupes méthyléniques, **4**, 957 (*Vat-*

ak, Vesely). — Sulfonation, 4, 238 (Schultz, Hauenstein).

BAZOL (HYDRO-) (DI-). Prép. propr., ér. nitrosé, picrate, 4, 325 (Schmidt, Schall).

BAZOL (HYDRO-) (HEXA-). Prép., 4, 25 (Schmidt, Schall).

BAZOL (HYDRO-) (TÉTRA-). Form. à art. du dihydrocarbazon, 4, 325 (Schmidt, Schall).

BAZOL-CARBONYL-1-o-BENZOÏQUE (Ac). Form. par cond. de l'anh. phtaïque avec le carbazon et $AlCl_3$. propr., sel d'Ag, éth. méthyl., mide, 4, 186, 187 (Stummer).

BAZOL-DISULFONIQUE (Ac.). Prép., propr., sels, chlorure, amide. Nitrat. ér. nitré et aminé, 4, 1238 (Schultz, Hauenstein).

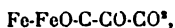
BAZOL-SULFONIQUE (Ac.). Prép. propr. du sel de K du dér. tétra-itré, 4, 1238 (Schultz, Hauenstein).

BAZOL-TRISUFONIQUE (Act). Prép. propr., sel de K, 4, 1238 (Schultz, Hauenstein).

IRONAMIDE (HYDRAZO-DI-). Form. e l'oxime par réduct. de l'ac. saurolique, propr., act. de NO^4H , 4, 236, 237 (Wieland, Bauer). — Transf. en ac. azothydrique par $AOCl$, 4, 1410 (Darapski).

IRONAMIDOXIME (AZOXY-DI-). Form. u dér. dibenzoylé par benzylat. de l dioxycuanidine, propr., 4, 237 (Wieland, Bauer).

IRONK. Dos. dans les terres, 3, 75 Pouget, Chouchak). — Prép. du arbure d'Al, 3, 219 (Malignon). — Identité du graphite et du carbone raphitique de recuit de la fonte, 3, 22 (Charpy). — Etude des systèmes



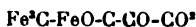
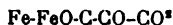
l, 93 (Schenck, Semiller, Falcke). — Inf. sur le pt. de transform. de es S, 4, 158 (Rinne, Boeck). — Absorpt. de I, 4, 890 (Davis). — Act. de N sur le mél. de C avec $CO^2Ba+BaCl^2$, 4, 909 (Kuhling, Berkhöld). — Comb. avec Ca (exp. e cours), 4, 1036 (Knecht). — Dos. ans les fers et aciers, 4, 1102 (Orthey). — Déterm. dans les aciers, erroallages et plombaginea par emploi d'un four à comb. électr., l, 1383 (Johnson).

ARBONE (Oxychlorure). Cr. Chullios-opique et chal. de vaporisat, 4, 50 (Beckmann). — Act. sur $AlBr^2$, l, 760 (Bartal). — Act. sur la mul-irolat, du nitrocampbre, 4, 1006

(Lowry, Magson). — Act. sur AlI^2 , 4, 1193 (v. Bartal).

CARBONE (Oxychlorobromure). Form. par act. de $COCl^2$ sur $AlBr^2$, propr., 4, 760, 761 (Bartal).

CARBONE (Oxyde). Relat. entre la te-neur en CO des gaz de la houille et la comp. de la houille, 3, 109 (Vignon). — Prés. et dos. dans les fers et aciers, 3, 217 (Boudouard). — Prés. dans les aciers, 3, 521 (Belloc). — Dos. dans la fumée de tabac, 3, 530, 556 (Marcelet). — Eliminat. du gaz de houille, 3, 793, 1179 (Vignon). — Act. de la lu-mière ultraviolette sur le mél. avec CO, 4, 70 (Chapman, Chadwick, Ramsbottom). — Etude des syst.



4, 93 (Schenck Semiller, Falcke). — Non solub. dans CNH 4, 119 (Steinkopf, Bohrmann). — Solub. dans SO^4H^2 conc. et dilué, 4, 397 (Christoff). — Toxicité, historique, 4, 622 (Neuburger). — Temp. de combust. des mél. $CO+O$, $CO+O+N$, $H+CO+O$, 4, 751, 752 (Falk). — Déterm. dans l'air, 4, 829 (Livingstone, Morgan, Whorter). — Act. de la lumière ultraviolette sur le le mél. avec H^2O , avec O, avec H, 4, 965 (Thiele). — Vit. de réduct. des oxydes de Pb, Cd, Bi, 4, 978 (Brislee). — Form. par act. de l'effluve sur le méthane, 4, 1113 (Lorb). — Relat. entre le coeff. de solub. et le frottement interne, 4, 1283 (Trautz, Henning).

CARBONE (Oxysulfure). Relat. entre lo coeff. de solub. et le frottement interne du solvant, 4, 395 (Winkler).

CARBONE (Sous-oxyde). Form. à part. de l'ac. et de l'éth. maloniques; propr., 4, 432 (Diels, Meyerheim). — Constit., 4, 1310 (Michael).

CARBONE (Sulfure). Dos. dans les benzols à l'état de phénylsulfocarbazinate de phénylhydrazine, 3, 527 (Bay). — Cond. avec. div. bases arom., 4, 160, 161 (Losanitsch). — Applic. à la rech. de l'ac. salicylique dans les vins, 4, 340 (Dubois). — Act. des vap. sur la levure pressée, 4, 376 (Herzog, Hørth). — Relat. entre le coeff. de solub. de la vap. et le frottement interne du solvant, 4, 395 (Winkler). — Tens. de vap. et solub. dans l'eau, 4, 396 (Rex). — Solub. dans CO^2 liq., 4, 398 (Buchner). — Cond. avec le glycolat et le thioacétate de K, 4, 576

- (*Holmberg*). — Dos., par transf. en xanthate de Cu, dans les mél. avec C^2H^2 et dans le gaz d'éclairage, 4, 732 (*Harding, Doran*). — Infl. des sels de K sur le partage de I entre H^2O et CS^2 , 4, 1284 (*Dawson*). — Act. sur les albumines, 4, 1367 (*Trèves, Salomone*). — Cond. avec div. dér. organo-Mg, 4, 1403, 1404 (*Houben, Pohl*). — Comb. avec la triéthylphosphine, 4, 1406 (*Hantzsch, Hibbert*).
- CARBONE** (Tétrachlorure). Solub. de div. copals, 3, 459 (*Coffignier*). — Cond. avec les *p*-dichloro et *p*-dibromobenzène et AlCl^3 , 3, 607 (*Börsen*). — Solub. de HgCl^2 dans les mél. avec CH^3OH , l'acétate d'éthyle, 4, 157 (*Dukelski*). — Tens. de vap. et solub. dans H^2O , 4, 396 (*Rex*). — Applic. au dos. de P^2O^5 , 4, 1018 (*Jannasch, Jilke*). — Cond. avec la triéthylphosphine, 4, 1406 (*Hantzsch, Hibbert*).
- CARBONES (HYDRATES DE)**. Hydrates de carbone de la levure, 4, 1312 (*Meyer, Spreng*).
- CARBONIQUE (AC.)**. Hydrol. des carbonates alcalins, 3, 87 (*Rosenstiehl*). — Relat. entre la teneur en CO^2 du gaz de houille et la comp. de la houille, 3, 109 (*Vignon*). — Prés. et dos. dans les fers et aciers, 3, 247 (*Boudouard*). — Prés. dans les aciers, 3, 521 (*Belloc*). — Act. des sels alcalins sur la gélatine, 3, 744 (*Lumière, Seyewitz*). — Causes de la variation dans l'air, 3, 1175. — Dos. dans l'air simultanément avec les autres ac., 3, 1176 (*Henriet, Bouyssy*). — Form. pendant la respirat. anaérobie des plantes, 4, 43 (*Stoklasa, Ernest, Chocensky*). — Act. sur Na^2S et Cas. Act. de H^2S sur CO^2Na^2 , 4, 54, 55 (*Berl, Rittner*). — Dos. dans Cl électrolyt. et dans le chlorure de chaux, 4, 57 (*Philosophoff*). — Infl. sur la solub. de CO^2Ca dans les sol. de NaCl, 4, 76 (*Cameron, Bell, Robinson*). — Act. de la lumière ultraviolette, 4, 70 (*Chapman, Chadwick, Ramsbottom*). — Etude des syst. Fe-FeO-C-CO-CO^2 , $\text{Fe}^2\text{C-FeO-C-CO-CO}^2$, $\text{Fe}^3\text{O}^4\text{-FeO-C-CO-CO}^2$, 4, 93 (*Schenck, Semiller, Falcke*). — Caustification de CO^2Na^2 par CaO. Carbonates doubles de Ca et Na, 4, 143 (*Wegscheider, Walter*). — Absorpt. par C, 4, 193 (*Vaubel*). — Hydrol. du sel de Ca, 4, 234 (*Le Blanc*). — Form. crist. des sels, 4, 394 (*Barlow, Pope*). — Relat. entre le coeff. de solub. et le frottement interne du solvant, 4, 395 (*Winkler*). — Solub. de div. corps dans CO^2 liq., 4, 398 (*Buchner*). — Dissoc. à haute temp., 4, 398 (*Lowenstein*). — Tens. de vap., 4, 400 (*v. Juptner*). — Infl. sur la format. de S insol., 4, 424 (*Smith, Holmes*). — Solub. et p^o de transition des hydrates de CO^2Na^2 , 4, 466 (*Wells, Mc Adam*). — Anal. électrol. des sels, 4, 557 (*Hildebrand*). — App. pour le dos., 4, 640 (*Teclu*). — Caustification de CO^2Na^2 . Equil. des syst. $\text{CO}^2\text{Ca} + \text{CO}^2\text{Na}^2 + \text{H}^2\text{O}$ et $\text{CO}^2\text{Ca} + \text{CO}^2\text{Na}^2 + \text{NaOH} + \text{H}^2\text{O}$, 4, 783 (*Wegscheider*). — Cryoscopie de CO^2Na^2 dans ClO^2Na fondu, 4, 788 (*Footle, Lewy*). — Temp. de dissoc. de CO^2NaH , 4, 746 (*Horn*). — Form. de CO^2 à part. du nitrate de Th, 4, 888 (*Cameron, Ramsay*). — Sel double de Na et Ca, 4, 893 (*Buetschli*). — Dos. dans les eaux, 4, 956 (*Noll*). — Prép. de div. sels colloïdaux, 4, 962 (*Veimarn*). — Act. des sels alcalins sur les tétrathionates, 4, 967 (*Gutmann*). — Dos. dans les eaux minérales, 4, 1102 (*Strassky*). — Dens. de vap. à haute temp., 4, 1172 (*Wartenberg*). — Etude de l'équil. $\text{Zn(OH)}^2\text{-CO}^2\text{-H}^2\text{O}$, 4, 1195 (*Mikus*). — Equil. avec la diphenylamine, 4, 1283 (*Bachner*). — Dissoc., 4, 1285 (*Nernst, Wartenberg*). — Vaporisat. des sels à froid, 4, 1294 (*Zenghelis*). — Form. par contraction de Fintest, 4, 1357 (*Cohnheim*). — Assimilat. par les microcoques oxydants, 4, 1366 (*Lebedeff*). — Fixat. par les ac. aminés en prés. de CaO , 4, 1386 (*Siegfried, Neumann, Liebermann*). — Dos. de CO^2 combiné dans l'eau, 4, 1453 (*Lange*). — Sel de Ca triboluminescent, 4, 1539 (*Belliaeff*). — Comb. de l'éth. éthyl. avec MgBr^2 et MgI^2 , 4, 1610 (*Menschutkine*). — App. pour le dos. automatique, 4, 1663 (*Keane, Burrows*).
- CARBONIQUE (PER-) (AC.)**. Prép. et propr. du sel de Bi et des sels de Na, 4, 1398, 1399 (*Wolfenstein, Peltner*).
- CARBONIQUE (THIO-) (TRI-) (AC.)**. Eth. dér. de l'ac. thioacétique. Propr., dér. div., 4, 576 (*Holmberg*).
- CARBONIQUE (THIOL-THIONE-) (AC.)**. Dér. de l'ac. glycolique, sel de K. éth. éthyl., amide, 4, 576 (*Holmberg*).
- CARBOSTYRILE**. Dér. mercurique, 4, 81 (*Auld*).
- CARBOSTYRILE (MÉTHYL-3-)**. Form. à part de l'ac. méthyl-3-oxy-2-cinchnique. Propr., act. de PCF, 4, 525 (*Ornstein*).
- CARBURES**. Prép. du carbure d'Al, 3

19, 365. — Form. des carbures de Ca et Mg par act. du métal sur CaCl_2 , 3, 361, 362 (*Matignon*). — Act. de CaC_2 sur div. cétones, 804, 829 (*Bodroux, Taboury*). — Infl. des sels de Ca sur la fixat. de CaC_2 , 4, 55 (*Polzemiuss*). — Conduct. élect. de qq. carbures, emploi dans les lampes à incandescence, 4, 62 (*Böhm*). — Act. de N sur CaC_2 . Form. de CaCN_2 , infl. de v. facteurs, 4, 238 (*Rudolfi*). — Act. de CaC_2 sur SiO_2 , 4, 757 (*Gersin*). — Format. de CaC_2 (exp. de jours, 4, 1036 (*Kaechli*). — Applic. de CaC_2 à la prép. de l'argon, 4, 396 (*Fischer, Ringe*).
 CARBURES (HYDRO-). Form. de carb. éthyléniques par déshydrat. des alcools prim. en prés. de ThO_2 , 3, 84 (*Sabatier, Mailhe*). — Prép. des carb. éthyléniques par déshydrat. des alcools en prés. d'argile, 117 (*Bouveault*). — C^{100} thermochimiques, 4, 67 (*Redgrove*). — Solub. dans HCl , HBr , HI , H_2S liq., 4, 20 (*Mc Intosh, Archibald*). — Décomp. par la chal. en prés. de div. métaux pulv., 4, 840. — Décomp. par Al, 4, 901 (*Kusnetzow*). — Nitrat. des carbures saturés contenant 2 groupes isopropyle, 4, 1542 (*Konovalef*).
 CARADOME (ESSENCE DE). Prés. de carpinénol, 4, 25 (*Wallach Bosdec*). — Constituants, 4, 711 (*Wallich*).
 CARMOISINE B. Toxicité, 4, 624 (*Meyer*).
 CAROTINE. Propr. du chloromercure de chloraurate, 4, 43. — Réduct., constit., 4, 1346. — Ident. avec la rovaïne, 4, 1444 (*Krimberg*).
 CAROSINE. Non ident. avec l'ignotine, 4, 47 (*Kutscher*). — Dédoubl. par a(OH)^2 , form. d'histidine, 4, 48. — Rectificat. à son sujet, 4, 622 (*Gulevitch*).
 CARACROL. Conduct. des sol. dans HBr , 4, 469 (*Archibald*). — Miscibilité des sol. alcalines avec le toluène, l'heptane, l'alco. octylique, 4, 39 (*Scheuble*).
 CARVONE. Form. à part. du nitrosite et terpène, 4, 24 (*Wallach*).
 CARVONE. Cond. avec div. dér. organo-Mg, 4, 454, 455 (*Kloges*).
 CARVONE (HYDRO-) (DI-). Act. du nitrite d'amyle et $\text{C}^1\text{H}^3\text{O}^2\text{Na}$ sur le dér. cyaté. Transf. en lactame, 4, 173, 1000 (*Lapworth, Wechsler*).
 CARVYLAMINE (HYDRO-) (TÉTRA-). Form. à part. du nitrosite de terpène, 4, 24 (*Wallach*).
 CASÉINE. Hydrol. par le suc hépatocréatique des céphalopodes, 3,

352 (*Sellier*). — Act. de NaOH conc. en prés. de lactose, 4, 43 (*Knieger*). — Fixat. de la trypsine, 4, 47 (*Hodin*). — Act. de BrONa , 4, 140 (*Skraup, Witt*). — Act. sur l'éth. acétylacétique, 4, 301 (*Pollak*). — Oxydat. par l'ozone, 4, 332 (*Harries, Langheld*). — Digestion pepsique des caséines de vache et de chèvre. Augmentation de poids dans l'hydrol., 4, 343 (*Long*). — Alimentat. par les produits d'hydrol. de la caséine, 4, 347 (*Abderhalden, Oppler*). — Infl. des sels de Ca, Ba, Mg sur la précipitation par NaCl , 4, 357. — Transformat. par le lait, 4, 358 (*Schmidt-Nielsen*). — Act. du lab., 4, 372 (v. *Herwerden*). — Comb. avec div. ac., 4, 608 (*Long*). — C^2 de dissoc. des sels de Na et Am, 4, 647 (*Robertson*). — Act. des ac. dilués, 4, 828 (v. *Slyke*). — Prés. de leucine norm. dans les prod. d'hydrol., 4, 1128 (*Heckel*). — Hydrol. des sels de Na, 4, 1165 (v. *Slyke*). — Variat. dans le lait de vache, 4, 1165 (*Hart*). — Hydrol. par HCl ou par SO^3H^2 , 4, 1333 (*Abderhalden, Funk*). — Hydrol. par le suc pancréatique, 4, 1340 (*Abderhalden, Vogtlin*). — Form. spontanée du caséinate de Ca au sein du lait, 4, 1344 (*Preti*). — Comb. avec la clupéine, 4, 1346 (*Hunter*). — Act. paranucléique de la caséine, 4, 1361 (*Reh*). — Ac. volatils formés par la putréfaction, 4, 1369 (*Neuberg, Rosenberg*). — Hydrol. en vue de la prép. de l'isoleucine, 4, 1451 (*Levenno, Jacobs*).
 CASÉINE (PARA-). Infl. des sels de Ca, Ba, Mg sur la précipitation par NaCl , 4, 357 (*Schmidt-Nielsen*).
 CATALYSE. Transf. catalyt. des alc. prim. en ald., 3, 50 (*Bouveault*). — Etude des réact. catalyt., 3, 53 (*Duclaux*). — Hydrogénat. catalyt. des dicétones et des quinones, 3, 83 (*Sabatier, Mailhe*). — Pouss. catalyt. déshydratant de SiO_2 et Al_2O_3 plus ou moins calcinées vis à vis des alcools, 3, 183, 197. — Catal. de l'alc. par les limailles de div. métaux, 3, 199 (*Senderens*). — Activité catalyt. de l'hydrate de Fe colloidal, 3, 218 (*Duclaux*). — Hydrogénat. catalyt. des diphenols, 3, 232 (*Sabatier, Mailhe*). — Hydrogénat. catal. des bases quinoléiques, 3, 403 (*Darzens*). — Act. catalyt. déshydratante de SO^4 -Ca et des silicates d'Al sur l'alc., 3, 633 (*Senderens*). — Semicatalyse, 3, 755 (*Colson*). — Hydrogénat. catal. de div. polyphénols, 3, 801. — Catal. des alcools prim. par les oxydes métall., 3, 802 (*Sabatier, Mailhe*). — Déshydrat. catal. de div. comp.

- org. 3,803, 823 (*Senderens*). — Décomp. catalyt. des alcools sous l'infl. de la braise, 3, 851, 935 (*Le-moine*). — Hydrogénat. et déc. catalyt. en vase clos, 4, 221. — Hydrogénat. catal. en prés. d'oxyde de Ni, 4, 266 (*Ipatiew*). — Act. catalyt. des métaux colloïdaux du groupe du Pt, 4, 392, 393 (*Paal, Amberger, Gerum*). — Etude cinétique de div. réact. catalyt., 4, 746 (*Acree, Johnson*). — Déc. catalyt. des alc. sous pression en prés. de div. catalyseurs, 4, 844. — Réduct. catalyt. des cétones et ald. sous pression, 4, 845, 846. — Réact. catalyt. sous pression en prés. de AlO_3 , 4, 846 (*Ipatiew*). — Act. catalyt. des ions H et OH dans les réactions hydrolytiques, 4, 1026 (*Rohland*). — Théorie, 4, 1106 (*Stieglitz*). — Déplacements catalyt. chez les éthers, 4, 1107 (*Kromann*).
- CATÉCHINE. Dér. iodé et acétylé de l'éth. tétraméthyl., 4, 996 (*Kostanekki, Lampe*).
- CELLOBIOSE. Prép. du dér. octacétylé; propr. saponification, 4, 4. — Prép. du dér. octacétylé à part. des oxycelluloses, 4, 5 (v. *Hardtstremayr*).
- CELLULOSE. Propr. réductrices des hydrates de cellulose, act. des alcalis, 4, 381 (*Schwalbe*). — Déterm. dans le bois, 4, 613 (*Dean, Tower*). — Déterm. de l'eau; blanchiment par $ClONa$, 4, 633 (*Schwalbe*). — Prép. des sol. cuivriques pour la dissol. — Fabric. de la viscos. Solubilisat. par div. procédés, 4, 635, 636 (*Massot*). — Régénérat. de la nitrocellulose, 4, 848 (*Carlson*). — Act. de $NaOH$, 4, 902 (*Vieweg*). — Act. de la phloroglucine sur div. variétés, 4, 903 (*Cross, Bevan, Briggs*). — Nitrat. dans div. cond., 4, 959 (*Rassow, Waldemar, v. Bongé*). — Degré de mercerisat., pouv. réduct., 4, 1467 (*Vieweg*). — Nitrat. dans div. cond., 4, 1468, 1469 (*Sapojnikow*). — Déterm. dans les fibres, 4, 1524 (*Königs*). — Sép. de la lignine et de la cutine. Teneur dans les fibres de cacao, 4, 1531 (*Matthes, Streiberger*). — Pouv. réducit. de div. espèces, 4, 1533 (*Schwalbe*). — Form. de glucose par hydrol. de div. celluloses, 4, 1604 (*Ernest*).
- (Oxy-). Acétylat., transf. en octacétylcellobiose, 4, 5 (v. *Hardtstremayr*). — Propr. réductrices, act. des alcalis sur les oxycelluloses et leurs hydrates, 4, 381. — Pouv. réduct., 4, 1533 (*Schwalbe*).
- (Nitro-). Solub. dans l'alc. et l'éth.; C¹⁰⁰ physiques, 4, 381 (*Mosenthal, Massot*). — Prép. pour la soie artific., 4, 635 (*Massot*). — Saponificat. par KOH en prés. de H^2O^2 , 4, 838 (*Carlson*). — Prép. dans div. cond. propr., 4, 959, 960 (*Rassow, Waldemar, v. Bongé*). — Courbes de décomp. des nitrocelluloses américaines, 4, 1108 (*Willcox*). — Fabricat. 4, 1468, 1469. — Déc. aux temp. inf. à celles d'inflamm., 4, 1559 (*Sapojnikof*).
- CELLULOSE (ACIDO-). Transf. en octacétylcellulose, 4, 5 (v. *Hardtstremayr*).
- CELLULOSE (HÉMI-). Hémicellulose des enveloppes des semences de cucurbita pepo, 4, 626 (*Castoro*).
- CELLULOSE (HYDRO-). Transf. en octacétylcellulose, 4, 5 (v. *Hardtstremayr*). — Propr. réductrices et act. des alcalis sur les hydrocelluloses et leurs hydrates, 4, 381 (*Schwalbe*). — Act. de la phloroglucine, 4, 903 (*Cross, Bevan, Briggs*). — Pouv. réduct., 4, 1533, 1604 (*Schwalbe*).
- CELLULOSE (LIGNO-). Réact. color. avec les nitrilines et les nitrotoluidines, 4, 4 (*Grandmougin*). — Act. de la phloroglucine en prés. de HCl , act. de la phénylhydrazine, de l'hydroxylamine, 4, 903, 904 (*Cross, Bevan, Briggs*). — Réact. color. avec les nitrilines, 4, 1533 (*Wheeler*).
- CÉRAMIQUE. Etat des sulfates dans le verre et les tuiles, 4, 379 (*Rohland*).
- CÉRÉBRIQUE (Ac.). Fixat. de la toxine tétanique, 4, 1446 (*Takaki*).
- CÉRIUM. Act. des sels cériques sur la gélatine, 3, 744 (*Lumière, Seyewetz*). — Sulfate double stannique, 4, 211 (*Weinland, Kuhl*). — Tartrate, malonate, nitrate, m-nitrobenzène-sulfonate, 4, 217, 218 (*Holmberg*). — Dos. par MnO^4K ; sép. des terres voisines; dos. en prés. de Th, 4, 286, 287 (*Meyer, Schweitzer*). — Propr. des mél. calcinés d'oxydes de Th et Ce, 4, 427 (*Meyer, Anschütz*). — Prép. du silicate. Propr. 4, 758 (*Gerstein*). — Etude cristalog. du nitrate, 4, 754 (*Lang, Hattinger*). — Hydrol. des sels, 4, 965 (*Denham*). — Tens. de dissoc. du sulfate, 4, 1393 (*Wöhler, Plüdemann*). — Sulfate double de Ca, 4, 1398 (*d'Ans*).
- CERVICORNINE. Prés. dans les lichens, 4, 1098 (*Zopf*).
- CÉSIUM. Chaleur d'hydrat., 3, 193. — Chaleur de dissol. et de form. de Cs^2O , 3, 196, 223 (*Rengade*). — Prép. et propr. du chloroiridate et des chloroiridites, 3, 759, 903, 905 (*Delépine*). — Chal. de form. et de dissol. du carbonate, 3, 1001 (*Forcrand*). — Hyposulfite. Tétr-

thionates. Hyposulfites doubles de Cu, Pb, Ag, Mg. Hyposulfites doubles ammoniacaux d'Ag, **4**, 91 (*Meyer, Eggerling*). — Prép. et propr. de $\text{CuS}^{\cdot}\text{Rb}$, **4**, 92 (*Biltz, Herms*). — Prép. et propr. des niobates chlorés et bromés, **3**, 219, 220 (*Weinland, Storz*). — Densité, **4**, 296 (*Richards, Brink*). — Forme crist. de $\text{CsI}^{\cdot}$, **4**, 394 (*Barlow Pope*). — Cryoscopie du chlorate dans $\text{ClO}^{\cdot}\text{Na}$ fondu, **4**, 738 (*Lewy, Foote*). — Bromures doubles de Pb, **4**, 768 (*Foote*). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. isobutyrique dans l'eau, **4**, 843 (*Smirnot*). — Dens. et solub. des iodate et periodate, **4**, 966 (*Barker*). — Act. de l'ozone sur $\text{CSO}^{\cdot}$, **4**, 967 (*Manchot, Kampchulte*). — Densité de l'iode, **4**, 1114 (*Baxter, Brink*). — Séléniat double d'In, **4**, 1115 (*Mathers, Schluederberg*). — Prép. et propr. de l'amalgame, **4**, 1116 (*Phail-Smith*). — Nitrites doubles de Ag, Ba, Ca, Sr; triples de Ag-Ba, Ag-Sr, Pb-Ag, **4**, 1117 (*Jamieson*). — Chloro et bromorhodates, **4**, 1118 (*Gutbier, Hüttlinger*). — Chromate double de Co, **4**, 1183 (*Briggs*). — Rochage des vanadates acides, **4**, 1187, 1188 (*Prandtl, Murschhauser*). — Comb. double avec la succinimide et Cu, **4**, 1551 (*Tchougaef*).

CÉTÈNE. Prép. à part. de l'anh. acétique; propr., cond. div. **4**, 984 (*Wilsmore*).

CÉTÈNES. Form. et réact. des polycétènes, **4**, 902 (*Collie*).

CÉTONES. Prép. par déshydrogénat. catalyt. des alc. sec. en prés. de Cu, **3**, 123 (*Bouveault*). — Fixat. de dér. sodés sur les cétones vinyliées. Propr. des δ -dicétones, **3**, 413, 414 (*Blaise, Maire*). — Prép. et propr. des dicétones α et γ , **3**, 475 (*Blaise, Kœhler*). — Fixat. des amines sur les cétones vinyliées, **3**, 543 (*Blaise, Maire*). — Nouv. méth. de prep. des cétones cycliques, **3**, 778 (*Blanc*). — Cyclisat. des α -dicétones, **3**, 803 (*Blaise, Kœhler*). — Act. de l'amidure de Na, **3**, 1155 (*Haller*). — Form. à part. des ald. par le diazométhane, **4**, 110 (*Schlatterbeck*). — Solub. dans HCl , HBr , HI et $\text{H}^{\cdot}\text{S}$ liq., **4**, 420 (*Mc Intosh, Archibald*). — Constit. des phénylhydrazones et osazones des α -dicétones, **4**, 917 (*Baly, Tuck, Marsden, Gazdar*). — Transf. en amino-acides, **4**, 989 (*Zelinsky, Stadnikof*). — Nouv. mode de form., **4**, 1603 (*Hachm.*). — Comb. ammoniacales, **4**, 1619 (*Thomae*).

CÉTRARIQUE (Ac.). Act. de NaOH et

Zn pulv.; propr. des produits formés, **4**, 1637, 1638 (*Simon*).

CHALÈRES SPÉCIFIQUES. Nouvelle expression de la loi de Dulong et Petit, **4**, 562 (*Lewis*).

— Voy. CONSTANTES THERMIQUES.

CHALKONE (ISOPROPYL-4'). Prép. du dér. hydroxylé-2-méthoxylé-4' par cond. de l'ald. cuminique avec le péonol, propr., **4**, 504. — Prép. du dér. hydroxylé-2-diméthoxylé-3,4 par cond. de l'ald. cuminique avec la gallacétophénone. Propr., **4**, 505 (*Kostanecki*).

CHARBONS. Déc. catalyt. des alc. par la braise, **3**, 851, 935 (*Lemoine*). — Fixat. de la trypsine sur le noir d'os, **4**, 47 (*Hedin*). — Absorpt. de mat. col. par le charbon, le noir de fumée, **4**, 165 (*Hubner*). — Absorpt. de différents gaz, **4**, 193 (*Vaubel*). — Emmagasiner, **4**, 380 (*Hort*). — Anal. de charbons lignitiques et bitumineux, **4**, 618 (*Cox*). — Hydrogène combustible du charbon, **4**, 618 (*Parr*). — Humidité et hygroscopicité de div. lignites, **4**, 734 (*Frankforter*). — Pou. adsorbant, **4**, 1029, 1030 (*Freundlich*). — Déterm. de S, **4**, 1381 (*Parr*). — Réduct. de $\text{AuCl}^{\cdot}$ par le charbon de bois, **4**, 1401 (*Avery*). — Déterm. de la chaleur de combust. par la méth. de Parr, **4**, 1452 (*Parr*). — Danger d'explosion. Teneur en gaz combustibles, **4**, 1458 (*Dennstedt, Hassler*). — Four pour fabricat. du C de bois, **4**, 1452 (*Guttman*). — Détériorat. par oxydat., **4**, 1534 (*Parr, Wheeler*). — Propr. adsorbantes de div. charbons, **4**, 1601 (*Rosenthaler, Turk*). — Constituants du schweelkohl, **4**, 1633 (*Hubner*).

CHAULMOGRA (Huile de). Dist. avec Zn , form. de pétrole, **4**, 982 (*Lewkowitsch*).

CHAVIRÉTEL (Iso-). Synth. par cond. de l'isovanilline avec $\text{MgI}^{\cdot}\text{C}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}$, **3**, 309 (*Béhal, Tiffeneau*).

CHEIROL. Prép. à part. de la cheiroline, **4**, 1101 (*Wagner*).

CHEIROLINE. Extract. du cheirantus cheiri, propr., **4**, 1101 (*Wagner*).

CHICORÉE. Infl. des infusions sur les diastases digestives, **4**, 1576 (*Togami*).

CHIMIE BIOLOGIQUE. Disparition post-mortelle du glycogène dans le cœur du chien, **3**, 44 (*Gatin-Gruzevskaja*). — Les sulfo-éth. urinaires pendant le jeûne, **3**, 44 (*Labbe, Vitry*). — Infl. des œufs sur l'excrétion urique, **3**, 45 (*Fauvel*). — Prés. de l'indol dans le gros intestin au cours du jeûne chez le chien, **3**, 46 (*Gautier*,

Hervieux). — Form. de dér. sulfo-conjugués au cours d'une digest. aseptique d'albumine, 3, 174 (*Labbe, Vitry*). — Act. protéolytique du suc digestif des crustacés. — Act. présurante et protéolytique du suc digestif des céphalopodes, 3, 352 (*Sollier*). — Absence de Ca dans les suc intestinal et pancréatique, 3, 847 (*Poserski*). — Digest. des hexotrioses, 3, 848 (*Barthel, Bierry*). — Diastase glycolytique dans les organismes végétaux, 4, 43 (*Stoklass, Ernest, Chocensky*). — Mécanisme chimique de l'assimilat. des protéiques, 4, 47 (*Ignaki*). — Méth. pour l'étude chim. et biol. d'organes vivants, 4, 51 (*Wiechowski*). — Contrib. à la question de l'utilisat. dans l'org. du chien des produits d'une déc. profonde de l'albumine, 4, 347 (*Abderhalden, Oppler*). — Digest. artif. de qq. aliments végétaux, 4, 347 (*Rothe*). — Sur le chimisme de la digest. dans l'org. animal, 4, 348, 355 (*London*). — Contrib. à l'ét. de l'assimilat. de l'albumine alimentaire dans l'org. animal, 4, 349 (*Abderhalden, Funk, London*). — Rech. sur la digest. normale des albumines dans le tube digestif du chien, 4, 352 (*Abderhalden, Baumann, London*). — Sur le pouv. de triage de l'estomac, 4, 357 (*Scheunert*). — Rech. sur les dépenses de matière et d'énergie et sur la marche de la désassimilat. sur l'infl. d'une alimentat. variable chez le chien, 4, 358 (*Falta, Grote, Stachelin*). — Relat. des lipoides avec l'hémolyse par les sérums, 4, 360 (*Dautwitz, Landsteiner*). — Echanges nutritifs et dépense d'énergie des chiens privés de pancréas, 4, 365 (*Falta, Grote, Stachelin*). — Contrib. à la théorie des échanges nutritifs hydrocarbonés, 4, 366 (*Spiro*). — Chimisme de la digest. dans l'org. animal, 4, 370 (*Horowitz*). — Anal. de concrétions pancréatiques, 4, 374 (*Scheunert, Bergholz*). — Chimisme de la digestion, 4, 377 (*London, Sagelmann*). — Alimentat. par des mat. protéiques profondément dédoublées, 4, 623 (*Abderhalden, Rona*). — Effet des mat. color. sur qq. enzymes digestives, 4, 623 (*Houghton*). — Goutte et rein atrophique. Excrétion d'ac. urique et de bases puriques dans l'urine et dans les excréments du gouteux avec lésions rénales, 4, 1336 (*Tollens*). — Chimisme de la digest. dans l'org. animal, 4, 1337, 1338 (*London, Polowzowa*); 4, 1338 (*London*); 4, 1342 (*Lévites*) (*Nemser*). — Rech.

sur les échanges nutritifs azotés chez un alcaptonurique, 4, 1345 (*Abderhalden, Bloch*). — Constituants sulfurés du syst. nerveux, 4, 1345 (*Koch*). — Contrib. à la technique des rech. sur l'absorpt. des graisses dans les anas intestin. isolées, 4, 1349 (*v. Fuerth, Fuchs*). — Sur le diabète phlorizique, 4, 1350 (*Glaessner, Pick*). — Utilisat. par l'org. d'albumine profondément simplifiée, 4, 1351 (*Abderhalden, London*). — Abais. du pt de congél. des liq. physiologiques, 4, 1351 (*Texner*). — Significat. des amides d'origine végétale dans les échanges azotés de l'org. animal, 4, 1353 (*Henriques, Hanson*). — Substances à double réfract. provenant d'organes pathologiques, 4, 1354 (*Panzer*). — La synth. de l'albumine dans l'org. animal, 4, 1356 (*Henriques*). — Etude de la subst. org. de soutien du squelette des arthozoaires, 4, 1359 (*Mørner*). — Sur l'activité diastasique du pancréas ne sécrétant plus dans l'intestin, 4, 1361 (*Lombroso*). — Rapport du C dysoxydable à N dysoxydable selon l'alimentat., 4, 1363 (*Spiro*). — Et. de la respiration, 4, 1367 (*Krogh*). — Et. quantitatives sur la phagocytose, 4, 1369, 1373 (*Hamburger, Hekma*). — Rech. chimiques sur l'éclampsie, 4, 1373 (*Dreyfuss*). — Infl. de la constit. de l'aliment azoté sur le pouv. fermentatif et l'énergie de développ. de div. champignons, 4, 1376 (*Pringsheim*). — Réact. colorés en biochimie, 4, 1385 (*Steensma*). — Rech. sur les chimiotropines produites par des réact. opsoniques, 4, 1438 (*Centani*). — Hydrol. du byssus de *Pinna nobilis*, 4, 1439 (*Abderhalden*). — Compos. de la subst. de soutien de *Vellela spirans*, 4, 1443 (*Henze*). — Rech. sur la digest. normale des mat. albuminoïdes dans le tube digestif du chien, 4, 1443 (*Abderhalden, London, Oppler*). — Rech. chimiques sur les dents, 4, 1444 (*Gassmann*). — Rech. chimiques sur les octopodes, 4, 1443 (*Henze*). — Contrib. à l'ét. des subst. qui rendent toxique un sang d'espèce différente, 4, 1445 (*Lefmann*). — Dégradat. des ac. carbonés dans l'org. animal, 4, 1446 (*Friedmann*). — Chimie du liq. cérébrospinal, 4, 1450 (*Landau, Holpern*). — Echanges minéraux chez les enfants rachitiques, 4, 1450 (*Crohnheim, Müller*). — Et. sur les essais d'incubation, 4, 1524 (*Clarke, Adams*). — Sur la respirat. cutanée, 4, 1576 (*Fran-*

chini, Preti). — Biologie des phagocytes, 4, 1578 (*Hamburger, Hekma*). — Sur la question de la dégradat. autolytique et hydrolytique de l'albumine dans les conditions normales et pathologiques, 4, 1587 (*Gilkin, Löwy*).

CHIMIE GÉNÉRALE. Chimie et physique dans Platon, 4, 1169 (*v. Lippmann*). — L'Alchimie chez les Arabes, 4, 1169 (*Wiedemann*).

CHIMIE INDUSTRIELLE. Dépôt carboné dans les tubes d'une chaudière de locomotive, 4, 627 (*Walton*). — Moyens de transport des liq. de l'industrie chimique, 4, 631 (*Pfeffer*). — Utilisat. des chutes d'eau scandinaves, 4, 1458 (*Krull*). — Product. de la vap., 4, 1456 (*Pritchard*). — Applic. de l'électrochimie à la chimie industrielle, 4, 1457 (*Tucker*). — Histoire de la tourie de Cellarius, 4, 1461 (*Meyer*). — Ordures des villes et leur traitement, 4, 1595 (*Parsons*). — Enlèvement et traitement des ordures de New-York, 4, 1596 (*Very*). — Traitement des ordures en Gde-Bretagne, 4, 1596 (*Fetherston*). — Incinérateur de débris Heenan, 4, 1596 (*Forster*). — Traitement des ordures des villes américaines, 4, 1596 (*Hering*). — Destruct. des ordures dans les institutions publiques et privées, 4, 1596 (*Morse*).

CHIMIE PHYSIQUE. Démonstrat. de la règle des phases de Gibbs, 3, 1102 (*Muller*). — Nouv. exception à la règle de Carnelly et Thompson, 4, 1 (*Kremann*). — Réact. anormales; act. des alcoylhalogènes sur les sels, 4, 3 (*Wegscheider, Frankl*). — Théorie des vibrat. moléc., 4, 54 (*Heller*). — Compos. des phases solides dans les syst. à 4 composants, 4, 65 (*Bell*). — Sur le caractère statique de l'équil. physico-chimique, 4, 66 (*Gorbof*). — Calcul des C^{oo} physico-chimiques, 4, 67 (*Redgrove*). — Nouv. mode de représentat. des rech. de Vant'Hoff sur la format. des dépôts salins, 4, 146. — Note complém. sur la nouvelle forme de représentat. des rech. de Vant'Hoff, 4, 196 (*Jænecke*). — Act. des alcalis sur les émulsions et suspensions, 4, 290 (*Whitney, Strow*). — Equil. et état final dans les réact. diastiques, 4, 293 (*Euler*). — Et. sur l'affinité, 4, 385 (*Bronstedt*). — Rech. sur la variat. de poids accompagnant les transf. chimiques, 4, 385 (*Landolt*). — Vit. de réact. et énergie libre, 4, 388 (*Brenner*). — Equation d'une courbe eutectique idéale dans un syst. ternaire, et son

emploi pour le calcul du pt de transf. de 2 isom. en prés. de leur sol., 4, 388 (*v. Laar*). — Significat. de la discontinuité de la 1^{re} dérivée de la pression en fonction de la temp. dans la démonstrat. de la règle des phases, 4, 389 (*Schiller*). — Conséquences de la règle des phases, 4, 389 (*Byk*). — Sur l'hydrat. des ions, 4, 402 (*Buchbock*). — Sur l'infl. de l'enchaînement cyclique sur le degré de stabilité des comb. complexes, 4, 563 (*Tchougaf*). — L'origine de la couleur dans les comp. org., 4, 563 (*May*). — Valence, indices de réfract. et volumes, 4, 641. — Corps associés, 4, 642 (*Traube*). — Attraction moléc., 4, 737 (*Mills*). — Agrégat. moléc. en sol., 4, 881 (*Holmes, Sagemann*). — Act. catalyt. des ions H et OH dans les réact. hydrolytiques, 4, 1026 (*Rohland*). — L'agglutination et les réact. analogues au pt. de vue physique, 4, 1030 (*Buxton, Shaffer, Teague*). — Non-miscibilité et loi des masses, 4, 1105 (*Bancroft*). — Relat. entre la compressibilité, la tension superficielle et les autres propr. de la matière, 4, 1108 (*Richards, Mathews*). — Pression osmotique, 4, 1108 (*Trevor*). — Théorie des bases, 4, 1169 (*Werner*). — Indestructibilité de la matière et absence de relat. entre les poids atom., 4, 1281 (*Comstock*). — Cas simple de réact. progressive, 4, 1282 (*Abel*). — Cinétique des réact. consécutives du 1^{er} ordre, 4, 1283 (*Rakowski*). — Frottement interne des mél. liq., 4, 1283 (*Dunsttan*). — Pression dans la couche capillaire parall. à sa surface, 4, 1292 (*Bakker*). — Note sur l'exp. du cryophore, 4, 1293 (*Saunders*). — Act. que des corps sol. dans les lipoides exercent sur les globules rouges, 4, 1584. — Sur la question du complément, 4, 1585 (*Traube*). — Manière d'être de qq. subst. aux basses temp., 4, 1601 (*Heiduschka*).

CHIMIE VÉGÉTALE. Etude d'une graminée saccharifère, le Bourgou, 3, 740 (*Perrot, Tassilly*). — Infl. de SO⁴Mg sur la croissance des jeunes plantes, 4, 625 (*Burlingham*). — Infl. de NO³Na et CO³Ca pour diminuer la toxicité dans ses rapports avec la croissance des plantes, 4, 1379 (*Schreiner, Reed*). — Infl. de la temp. sur la respirat. des pommes, 4, 1380 (*Morse*). — Teneur des végétaux en N, P, S à l'état de comb. org., 4, 1392 (*Sutzer*). — Note sur la méth. de Dietz pour la déterm. de la nourriture des plantes

- dans les sols, **4**, 1532 (*Shutt, Charron*). — Mode de form. des alcaloïdes dans les plantes, **4**, 1647 (*Pictet*).
- CHITINE**. Act. de NO^2H , éth. nitriques, **4**, 300, 301 (*v. Fuerth, Scholl*). — Constit., **4**, 1369 (*Offer*).
- CHITOSANE**. Act. de NO^2H (*v. Fuerth, Scholl*).
- CHLORÉ**. Dos. dans les comp. chlorobromés org., **3**, 630 (*Baubigny*). — Act. de la sol. sur la gélatine, **3**, 744 (*Lumière, Seyewitz*). — Dos. de CO^2 dans le chlore électrol., **4**, 57 (*Philosophoff*). — Courbes des p^{te} de f. et d'éb. du syst. Cl-Br, des p^{te} d'éb. du syst. Cl-I, **4**, 148 (*Karsten*). — Act. sur les sol. alcalines de CuO , **4**, 212 (*Moser*); **4**, 213 (*Muller*). — Solub. dans le tétrachloréthane, **4**, 380. — Etat d'équil. des syst. Cl+S, **4**, 390 (*Aton*). — Infl. sur l'act. de ClO^2H sur HCl, **4**, 391 (*Luther, Mc Dougall*). — Act. sur ClO^2 , **4**, 422 (*Bray*). — Act. sur MoF^2 , **4**, 429 (*Ruff, Eisner*). — Densités des mél. avec Br, **4**, 470 (*Andrews, Carlton*). — Poids atom., **4**, 1112 (*Noyes, Weber*). — Infl. de O sur les chlorurats. photochimiques, **4**, 1296 (*Luther, Goldberg*).
- CHLORE** (Bioxyde). Propr., poids moléc., solub. dans l'eau, hydrate, réduct., act. sur l'ion I, **4**, 422, 423 (*Bray*).
- CHLOREUX** (Ac.). Form. à part. de ClO^2 ; act. sur I, **4**, 422, 423 (*Bray*).
- CHLOREUX** (HYPO-) (Ac.). Act. de div. métaux sur NaOCl , **3**, 537 (*Brochet*). — Dos. de CO^2 dans le chlorure de chaux, **4**, 57 (*Philosophoff*). — Act. des sels alcalins sur les sels de Cu, **4**, 212 (*Moser*); **4**, 213 (*Muller*). — Fabricat. électrol. des hypochlorites avec cathode de Mg, **4**, 378 (*Betts, Sherry*). — Act. sur l'ion I, **4**, 421 (*Bray*). — Act. des sels sur la cellulose, **4**, 633 (*Schwalbe*). — Act. des hypochlorites sur la laine, le lin, la gélatine, **4**, 1662 (*Cross, Bevan, Briggs*).
- CHLORHYDRIQUE** (Ac.). Sép. de AgCl de AgI, **3**, 629 (*Baubigny*). — Prép. et propr. des chlorurides et des chlorurides de K, Na, Pb, Cs, NH^4 , **3**, 903, 904, 908 (*Delépine*). — Act. de div. sels en sol. sur l'oxalate de Pb, **3**, 930, 931 (*Cantoni, Mauri*). — Infl. de div. sels sur la solub. de la gélatine, **3**, 1055 (*des Bancelis*). — Infl. du sel de Ca sur l'absorpt. de N par CoC^2 , **4**, 55 (*Polzeniusz*). — Infl. de l'ac. et des sels sur le spectre d'absorpt. des sol. d'iode, **4**, 69, 70 (*Tinkler*). — Conduct. électr. et frottement interne des sol. de KCl, infl. de la glycérine, **4**, 77 (*Lemké*). — Sel chromique à $10\text{H}^2\text{O}$, **4**, 159 (*Olie*). — Absorpt. par C, **4**, 193 (*Vaulel*). — Chang. de color. des sels de Co et Cu, **4**, 199 (*Benrath*). — Hydrol. du sel d'Am, **4**, 200 (*Vaumann, Rucker*). — Prép. et propr. de div. niobates et tantalates chlorés, **4**, 219, 220 (*Weinland, Storz*). — Sép. quant. de HBr, **4**, 334 (*Andrews*). — Modif. au dos. par la method. de Volhard, **4**, 337 (*Rosanoff, Hill*). — Courbes de refroid. de div. sels fondus, **4**, 387 (*Plato*). — Mesure de la dissoc., **4**, 389 (*Lowenstein*). — Réact. avec ClO^2H , infl. de Cl, **4**, 391 (*Luther, Mc Dougall*). — Etat d'hydrat. des ions de HCl en sol. aq., **4**, 402 (*Buchbock*). — C^{tes} physiques de HCl liq., **4**, 419 (*Mc Intosh, Sterle*). — Solub. de div. corps dans HCl liq., **4**, 420. — Anomalies dans les pouvoirs dissolvant et ionisant des sol. dans HCl liq., **4**, 421 (*Steele, Mc Intosh, Archibald*). — Intensité de rapidité, **4**, 533 (*Becker, Herzog*). — Emploi de $\text{CaCl}^2.6\text{H}^2\text{O}$ comme solvant cryoscopique. C^{te} cryosc., **4**, 563 (*Livingston, Morgan, Benson*). — Act. sur MoO^2 en suspens. dans CCl^4 , **4**, 570 (*Holmes*). — Comb. avec la caséine, **4**, 608 (*Long*). — Emploi de la tourie de Cellarius pour la purificat. et la condensat., **4**, 628 (*Cellarius*). — Conduct. électr. des sol. de div. ac. org. dans HCl, **4**, 646 (*Archibald*). — Effet de l'acétone sur les nombres de transport de KCl et NaCl en sol. aq., **4**, 647 (*Lewis*). — Infl. sur l'absorpt. de NO par les sol. ferreuses, **4**, 654 (*Kohlschutter, Kutschero*). — Dos. en prés. de sulfocyanates, **4**, 728 (*Rosanoff, Hill*). — Solub. de KCl, NaCl, AmCl dans les mél. H^2O + alc., H^2O + glycérine, **4**, 739, 740 (*Herz, Anders*). — Ebullioscopie des chlorures de Sb, As, I, S dans COCl^2 , $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}$, SO^2 , **4**, 750, 751 (*Beckmann*). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. isobutyrique dans l'eau, **4**, 833, 834 (*Smirnov*). — Prép. et propr. du sel de Na colloïd., **4**, 963 (*Paal, Kühn*). — Prép. des sels d'Ag et Pb colloïd., **4**, 962 (*Veimarn*). — Act. de la lumière ultraviolette sur le mél. avec l'air, **4**, 965 (*Thiele*). — Abais. moléc. et conduct. électr. de l'ac. et de div. chlorures, **4**, 1106 (*Jones, Pearce*). — Chal. de vaporisat., **4**, 1109 (*Elliott, Mc Intosh*). — Chlo-

- rorhodates de K, Na, Rb, Cs, Am, **4**, 1117 (*Gutbier, Hüttlinger*). — Dens. de vap. de KCl et NaCl à haute temp., **4**, 1172 (*Wartenberg*). — Sels chloronitrotétraminécobaltiques, **4**, 1194 (*Werner*). — Vaporisat. des sels à froid, **4**, 1294 (*Zenghelis*). — Solub. du sel d'Ag, **4**, 1308 (*Boettger*). — Solub. de $\text{PtCl}^{\circ}\text{K}^{\circ}$ dans div. sol., **4**, 1309 (*Archibald, Wilcox, Buckley*). — Rech. dans le contenu stomacal, **4**, 1390 (*Steensma*).
- CHLORIQUE (Ac.)**. Rendement en chlorate par électrol. de KCl en prés. de div. hydrates métalliques, **3**, 540 (*Brochet*). — Act. des rayons cathodiques sur le sel de K, **4**, 74, (*Sterba*). — Fabricat. électrol. des sels avec cathode de Mg, **4**, 378 (*Betts, Sherry*). — Réact. avec ClH, infl. de Cl, **4**, 391 (*Luther, Mc Dougall*). — Forme crist. des sels, **4**, 394 (*Barlow, Pope*). — Dos. iodom., **4**, 721 (*Farsoe*). — Cryoscopie de div. sels dans $\text{ClO}^{\circ}\text{Na}$ fondu, **4**, 738 (*Foot, Lowy*). — Act. du sulfate d'Al sur $\text{ClO}^{\circ}\text{K}^{\circ}$: KCl, **4**, 761 (*Gooch, Osborne*). — Dos. iodom. des sels en prés. de VdSO° , **4**, 955 (*Luther, Rutter*). — Oxydat. de $\text{N}^{\circ}\text{H}^{\circ}$ par $\text{ClO}^{\circ}\text{K}^{\circ}$, **4**, 1112 (*Browne, Shetterly*). — Vaporisat. des sels à froid, **4**, 1230 (*Zenghelis*). — Courbe de solub. du sel de Na, **4**, 1302 (*Trautz, Anschütz*). — Déterm. volum., **4**, 1453 (*Knecht*).
- CHLORIQUE (PER-)** (Ac.). Sel d'In, **4**, 1115 (*Mathers, Schluederberg*).
- CHLOROFORME**. Viscosité des mél. avec l'acétone, **3**, 239 (*Tsakalotos*). — Solub. de div. copals, **3**, 459 (*Coffignier*). — Act. des sels d'Ag et de Hg en prés. d'eau, **3**, 755 (*Auger*). — Act. sur le toluène et AlCl° , **3**, 1050 (*Lavaux*). — Applic. à la sép. de TuO° de SiO° , **3**, 1109 (*Nicolar-dot*). — Solub. de HgCl° dans les mél. de CHCl° avec $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{OH}$, $\text{CH}^{\circ}\text{OH}$, l'acétate d'éthyle, **4**, 157 (*Dukelski*). — Cond. avec l'acétylacétone, le nitrile malonique, la désoxybenzoïne, le dicétohydrindène, l'éth. chloromalonique, div. éth. maloniques subst., **4**, 264, 265 (*Koetz, Zoernig*). — Act. des vap. sur la levûre pressée, **4**, 376 (*Herzog, Hærrth*). — Relat. entre le coeff. de solub. de la vap. et le frottement interne du solvant, **4**, 395 (*Winkler*). — Tens. de vap. et solub. dans l'eau, **4**, 396 (*Rex*). — Infl. catalyt. sur la dissol. de Mg dans l'alcool, **4**, 1200 (*Salkind*). — Infl. des sels de K sur le partage de NH° entre CHCl° et H°O , **4**, 1284 (*Dawson*). — Prép. électrol., **4**, 1392 (*Trekhtsinsky*). — Elévat. de temp. par mél. avec l'éth., **4**, 1603 (*Rosenenthaler*). — Prép. industr. Propr. du mél. avec l'acétone, **4**, 1658 (*Dott*).
- CHLOROPHÉIQUE (Ac.)**. Prés. dans les lichens, propr., **4**, 1098 (*Zopf*).
- CHLOROPHYLLANES**. Form. à part. de la chlorophylle, sép. en deux constituants (phyloxanthine et phyllocyanine), **4**, 1567 (*Tswett*).
- CHLOROPHYLLE**. Transf. en phytochlorines et phytorhodines, **4**, 711 (*Willstatter, Mieg*). — Composit., prés. de Mg, transf. en chlorophyllines, **4**, 713 (*Willstatter*). — Absence dans les orthoptères, **4**, 714 (*Przibram*). — Act. des ac. et des alcalis, **4**, 1038 (*Willstatter*). — Rech. dans le groupe de la chlorophylle, **4**, 1565, 1566 (*Marchlewski*). — Nature de la chlorophylle cristallisable, **4**, 1565. — Nouv. système de dér. chlorophylliens, **4**, 1586. — Act. des ac. org. ou de HCl, **4**, 1566, 1567 (*Tswett*).
- CHLOROPHYLLINE**. Prép. à part. de la chlorophylle, **4**, 714 (*Willstatter*).
- CHLOROPHYLLINE (MÉTA-)**. Form. à part. de la chlorophylline, ident. avec la chlorophylle crist., spectre d'absorpt., **4**, 1565, 1566 (*Tswett*).
- CHLOROPHYLLITE**. Anal. de la chlorophyllite du Vizézy, **3**, 724 (*Barbier*).
- CHOCOLAT**. Dos. du lactose et du beurre dans le chocolat au lait, **4**, 613 (*Dubois*).
- CHOLALIQUE (Ac.)**. Réact. color. avec la vanilline et l'ald. anisique, **3**, 887 (*Ville, Derrien*). — Infl. de l'alimentat. sur l'excrétion. Infl. sur l'excrét. de la cholestérine, **4**, 48, 49 (*Goodman*).
- α -CHOLESTANOL**. Ident. avec la cyclocholestérine, **4**, 1476 (*Windaus*).
- CHOLESTÈNE**. Propr. des chlorh. isom., transf. en pseudocholestène, **4**, 475 (*Mauthner*).
- CHOLESTÈNE (PSEUDO-)**. Prép. à part. du chlorh. de cholestène. Propr., dibromure, pouv. rot., **4**, 475 (*Mauthner*).
- CHOLESTÉRINE**. Comb. avec l'ac. glycolique et avec la glycérine présentant le phénomène des cristaux liq., **3**, 218 (*Gaubert*). — Réact. color. avec la vanilline et l'ald. anisique, **3**, 887, 1184 (*Ville, Derrien*). — Oxydat. manganique, **4**, 46 (*Lifschutz*). — Infl. de l'alimentat. sur l'excrétion, **4**, 48 (*Goodman*). — Prép. et propr. du salicylate, **4**, 311 (*Golodetz*). — Solub. de div. huiles et ac. oléiques dans le stéarate, **4**, 368

(*Filehne*). — Propr. de div. sels org. et de leur mél. avec le *p*-azoxyphénétol, 4, 1292 (*Lehmann*). — Origine et format. Prés. dans l'ac. oléique du commerce, 4, 1314. — Prés. des prod. d'oxydat. dans la graisse et le sang, 4, 1336 (*Lifschütz*). — Exist. dans le sérum, 4, 1334 (*Letsche*). — Pption des émulsions colloïd. aq. en prés. des ac. et des sels, 4, 1369 (*Porges, Neubauer*). — Oxydat.; act. de l'amyolate de Na, 4, 1475, 1476 (*Windaus*). — Act. sur les protolécithides du venin de cobra, 4, 1574 (*Minz*). — Prés. dans la moelle des os de bœuf, 4, 1578 (*Nerking*). — Infl. sur l'act. hémolytique de la saponine, 4, 1588 (*Meyer*).

CHOLESTÉRINE (CYCLO-). Form. à part. de la cholestérine. Propr., ident. avec l' α -cholestanol, 4, 1475, 1476 (*Windaus*).

CHOLESTONIQUE (Oxy-) (Ac.). Prépr., propr., 4, 1475 (*Windaus*).

CHOLINE. Act. sur la tétanine, 3, 2 (*Tiffenoau, Marie*). — Chlorure double de Cd, 4, 1315 (*Schmidt*). — Exist. dans le sérum, 4, 1334 (*Letsche*). — Dos. par le procédé de Stanek, 4, 1387 (*Kiesel; Stanek*). — Form. par hydrol. de la lécithine, 4, 1440 (*Moruzzi, Mc Lean*).

CHOLIQUE (Ac.). Activat. de la stéapsine par les cholates, 4, 1348 (*Donath*).

CHOLLANIQUE (Ac.). Form. par oxydat. mang. de la cholestérine, 4, 46 (*Lifschütz*).

CHONDROÏTINE-SULFURIQUE (Ac.). Dos. dans l'urine, 4, 350 (*Pons*). — Prés. dans la portion non dialysable de l'urine, 4, 359 (*Sasaki*). — Act. de SO^4H^2 sur le sel de Cu, 4, 827 (*Frankel*).

CHROMANE. Cond. avec le chlorure de l'ac. vératrique et AlCl_3 , 4, 504 (*Kostanecki, Lampe, Marschalk*).

CHROMANE (VÉRATROYL-2-). Prépr. par cond. du chromane avec le chlorure de vératroyle; propr., 4, 504 (*Kostanecki, Lampe; Marschalk*).

CHROMANE (HYDRINDO-1.2-). Form. à part. du dioxy-1.2'-benzyl-2-hydrindène. Propr., 4, 180, 181 (*Perkin, Robinson*). — Prépr. des dér. méthoxylé-4', diméthoxylé-5.6 et triméthoxylé-4'.5.6. Propr., 4, 180, 181 (*Perkin, Smith, Robinson*).

CHROME. Propr. des sulfates, 3, 51 (*Nicolardot*). — Sulfates chromiques condensés, 3, 52. — Sulfates verts condensés. Pentasulfate, propr., isom., polym. Cryoscopie, conduct. électr., 3, 90-101. — Conduct. moléc. des sulfates chromiques

dissous, 3, 182 (*Colson*). — Infl. sur la form. du graphite dans les fontes, 3, 219 (*Guillet*). — Infl. de CrO^3 sur la comb. de N et H, 3, 521 (*Wolterceck*). — Act. de l'hydrate sur l'électrol. de KCl, 3, 539, 540 (*Brochet*). — Rech. qualit. en prés. de PO^4H^3 , etc., 3, 624 (*Caron, Raquet*). — Act. de l'alun sur la gélatine, 3, 748 (*Lumière, Seyewetz*). — Sulfates complexes, 3, 754 (*Colson*). — Catal. des alc. prim. par CrO^3 , 3, 802 (*Sabatier, Mailhe*). — Hydrol. du comp. $\text{Cr} \leq \text{ONa} (\text{OH}^4)$, 3, 807 (*Muller, Brot*). — Sép. de Ni par la diméthylglyoxime, 4, 58 (*Brunck*). — Prépr. et propr. du chlorure chromique à $10\text{H}^2\text{O}$, 4, 159 (*Olie*). — Form. de l'hydrogel $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{CrO}^3$, propr., 4, 193 (*Meerburg*). — Form. d'oxyde intermédiaire dans l'act. de CrO^3 sur Hl en prés. de $\text{V}(\text{OH})^4$, 4, 197 (*Luther, Rutter*). — Toxicité des comp. du Cr, 4, 380 (*Lewin*). — Pt de f., 4, 562 (*Burgess*). — Phosphates doubles de Am et Na, 4, 570 (*Cohen*). — Applic. du sulfate au tannage, 4, 637, 638 (*Philipp*). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, 4, 731 (*Mc Cutcheon*). — Electrol. du chlorure avec cathode de Hg et anode rotative d'Ag, 4, 731 (*Mc Cutcheon, Smith*). — Alliages Sb-Cr, Cr-Bi, 4, 766 (*Williams*). — Produit de déshydrat. de CrCl^3 . Bromure dichlorochromique et chlorure dibromochromique, 4, 899 (*Ejerrum*). — Sels diaquo-tétramine-chromiques, 4, 897 (*Pfeiffer*). — Sulfate monochlorochromique, 4, 898 (*Weinland, Schumann*). — Hydrol. des sels, 4, 964, 965 (*Denham*). — Sels bisquo-chromiques, 4, 974 (*Pfeiffer*). — Comb. de CrCl^3 et $\text{SO}^4(\text{NH}^4)$. Chlorure double d'Am, 4, 976 (*Weinland, Schumann*). — Dos. volum., 4, 1019 (*Gregory, Mc Callum*). — Alliages Cr-Fe, 4, 1179 (*Treitschke, Tammann*). — Sels disulfocyanochromiques tétrammoniques, 4, 1184 (*Pfeiffer, Tilgner*). — Sels hydroxypyridinechromiques, 4, 1185 (*Pfeiffer*). — Sels dihydroxo-diaquo-diamine-chromiques, 4, 1186 (*Werner, Dubsky*). — Comb. des sels avec les amines, 4, 1189 (*Tchougnef*). — Oxydat. par Na^2O^2 , 4, 1381 (*Calhane*). — Tens. de dissoc. du sulfate; sulfates basiques, 4, 1393 (*Wochler, Pluddemann*). — Act. de NH^3 , 4, 1396 (*Henderson, Galletly*). — Dos. volum. au moyen de TiCl^3 , 4, 1453 (*Jatar*). — Fabricat. du ferrochrome au four électr., 4, 1459 (*Calberla*).

— Sép. électrol. de Sn, 4, 1590 (*Pouchine*).

IRONIQUE (Ac.). Solub. et propr. des 2 formes crist. du bichromate de Rb, 3, 7 (*Wyruboff*); 3, 481 (*Stortenbecker*). — Dos. du sel de K dans les laits, 3, 1005 (*Gouère*). — Prép. et propr. de l'anh. mixte sulfurique, 3, 1124 (*Pictet, Karl*). — Dos. 3, 1133 (*Muller*). — Infl. sur la réact. entre les ac. IH et BrO^2H , 4, 67 (*Clark*). — Equil. dans le syst. $\text{H}^2\text{O}-\text{CrO}^2-\text{K}^2\text{O}$, 4, 145 (*Koppel, Blumenthal*). — Infl. des sels de K sur la déc. de H^2O^2 , 4, 146 (*Spitalsky*). — Act. de KI, form. de l'hydrogel $\text{Cr}^2\text{O}^2-\text{CrO}^2$, propr., 4, 193 (*Meerburg*). — Act. de HI, seul ou en prés. de $\text{SO}^2(\text{VO})$, de sels vanadiques ou vanadeux, de sulfate d'uranyle, 4, 196 (*Luther, Rutter*). — Constit. des sol. dilués et des sol. des sels de K, 4, 197 (*Spitalski*). — Hydrol. du sel d'Am, 4, 200 (*Naumann, Rucker*). — Polymorphisme du bichromate de Rb, 4, 202 (*Stortenbecker*). — Act. de CrO^2K^2 sur div. sels; chromates doubles de K et Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cd, Ag, Hg, Pb, 4, 205, 206 (*Gröger*). — Sel double de TI et K, 4, 297 (*Hawley*). — Prép. et propr. du sel d'or, 4, 298 (*Orlow*). — Equil. des syst. $\text{H}^2\text{O}-\text{CrO}^2$ et $\text{Li}^2\text{O}, \text{K}^2\text{O}, \text{Na}^2\text{O}$ ou $(\text{NH}^2)^2\text{O}$, 4, 428 (*Schreinmakers*). — Act. du sel d'Ag sur $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}$, 4, 431 (*Jacques*). — Emploi de $\text{Na}^2\text{CrO}^2-10\text{H}^2\text{O}$ comme solvant en cryscopie. C² cryscopique, 4, 563, 750 (*Livingston, Morgan, Benson*). — Applic. au tannage, 4, 637, 638 (*Philipp*). — Dos. iodom., 4, 729 (*Farson*). — Cryscopie de CrO^2Na dans ClO^2Na fondu, 4, 738 (*Foot, Lewy*). — Propr. et constit. du chlorure pyridinochromique, 4, 763 (*Pfeiffer*). — Sensibilité colorim. de $\text{Cr}^2\text{O}^2\text{K}^2$, 4, 831 (*Horn, Blake*). — Equil. des sels en sol., C² d'équil. du sel de K, 4, 961 (*Sherrill*). — Prép. de div. sels colloïdaux, 4, 962 (*Veimarn*). — Hydrol. des sol. du sel de K, 4, 1171 (*Lundberg*). — Act. sur l'hydrazine, 4, 1180, 1181 (*Seubert, Carsten*). — Cinétique de la réact. avec H^2O^2 , 4, 1181 (*Spitalski*). — Sels div., minéraux et org., 4, 1183 (*Briggs*). — Vaporisat. des sels à froid, 4, 1294 (*Zenghelis*). — Act. sur la fibre, 4, 1359 (*Ulrich*).

CHRYSAZINE (Oxy). Constit., propr., triacétate, éth. mono, di et triméthyl., 4, 701, 703 (*Græbe, Thode*).

CHRYSOCÉTONE-CARBONIQUE-1 (Ac.).

Form. à part. de l'ac. phényl-1-naphtalène-dicarbonique-2.3. Propr., sels, éth. éthyl., phénylhydrazone; spectres d'absorpt., 4, 1431 (*Stobbe*).

CHRYSOÏDINE. Examen ultramicroscopique des sol., 3, 1031 (*Pelet-Jolivet, Wild*).

CHYMOSINE. Prés. dans les corps fructifères de la fleur de tan, 4, 50 (*Schröder*). — Act. sur la caséine, 4, 372 (*v. Herwerden*). — Ident. avec la pepsine et la parachymosine, 4, 1350 (*Gewin*). — Non-ident. avec la pepsine et la parachymosine, 4, 1355 (*Bang*). — Infl. des ac. sur l'act. de l'antichymosine, 4, 1374 (*Jacoby*). — Act. sur le lait de femme, 4, 1377 (*Fuld, Wohlgemuth*). — Partage entre le petit lait et le fromage, 4, 1573 (*Fuld, Pincussohn*).

CHYMOSINE (PARA-). Non ident. avec la chymosine, 4, 1355 (*Bang*).

CIDRES. Rech. de l'ac. tartrique, 3, 527 (*Leroy*).

CIMENTS. Fixat. des mat. color., 4, 1179 (*Rohland*). — Micrographie des ciments, 4, 1464 (*Stern*). — Anal. des ciments hydrauliques par titrage, 4, 1591 (*Dementief*).

CINCHOLÉPONE (HOMO) (MÉTHYL-). Form. par transposit. de l'oxime de la méthylcinchotinetoxine; chlorh., chloraurate, éth. éthyl., 4, 1257 (*Kœnigs*).

CINCHOLÉPONE (D-MÉTHYL-). Form. du nitrile à part. de l'isonitrosométhylcinchotine-toxine, propr., iodométh., picrate, picrolonate, 4, 526 (*Rabe*).

CINCHONIDINE. Comb. des dibromures α et β avec $\text{PbCl}^2, \text{MnCl}^2$. Comb. avec FeCl^2 et FeBr^2 , 4, 282, 283 (*Christensen*). — Applic. au dédouble. du phthalate ac. d'octyle sec., 4, 1041 (*Pickard, Kenyon*). — Quinate, 4, 1632 (*Echtermeier*).

CINCHONINE. Comb. des dibromures α et β avec $\text{PbCl}^2, \text{MnCl}^2$. Comb. avec FeBr^2 et FeCl^2 , 4, 282, 283 (*Christensen*). — Applic. au dédouble. de l'ac. α -bromo-propionique, 4, 658 (*Ramberg*). — Constit., 4, 1254. — Oxydat. chromique en cinchoninone, 4, 1277 (*Rabe*). — Prép. et propr. du persulfate, 4, 1437 (*Wolffenslein, Wolff*). — Quinate, 4, 1632 (*Echtermeier*).

CINCHONINIQUE (Ac.). Voy. QUINOLÉINE-CARBONIQUE-4.

CINCHONINONE. Solub., sel de Na, iodométhylate, 4, 1243 (*Rabe, Schneider*). — Form. par oxydat. chromique de la cinchonine. Propr., oxime, dér. benzoylé et iodométh.; act. du nitrile d'amyle et $\text{C}^2\text{H}^2\text{ONa}$. Oxydat., constit., 4, 1277, 1278, 1279 (*Rabe*).

- CINCHOTINE. Iodométhylate, **4**, 1257 (*Kœnigs*).
- CINCHOTINE-TOXINE (MÉTHYL-). Migrat. moléc. du dér. isonitrosé, **4**, 525, 526 (*Rabe*). — Prép., propr. et transpos. de l'oxime, **4**, 1255, 1256 (*Kœnigs*).
- CINCHOTOXINE. Dér. benzène-sulfonique. Act. de $C^6H^5NO^2$ sur la cinchotoxine, son iodométhylate et son dér. benzène-sulfonylé; constit., **4**, 548, 549 (*Rohde, Antonaz*). — Transf. du dér. isonitrosé en nitrile du méroquinène, **4**, 725 (*Rabe*).
- CINCHOTOXINE (ÉTHYL-). Transf. du dér. isonitrosé en nitrile du *n*-éthyl-méroquinène, **4**, 725 (*Rabe*).
- CINCHOTOXINE (MÉTHYL-). Prép. de l'oxime, transf. par migration en ac. cinchoninique et γ aminoquinoléine, **4**, 522 (*Kœnigs*). — Prép., propr., transf. du dér. isonitrosé en nitrile du *n*-méthylméroquinène, **4**, 724 (*Rabe*). — Iodométhylate et dér. benzoylé, **4**, 1244 (*Rabe Schneider*). — Transpos. de l'oxime, **4**, 1255, 1256 (*Kœnigs*).
- CINÉOL. Prés. dans l'essence de feuilles de *Tetranthera polyantha* var. *citrate*, **3**, 386 (*Charabot, Laloue*). — Cond. avec les organo-Mg, avec ZnI^2 et CdI^2 , **4**, 80 (*Pickard, Canyon*).
- CINNAMÉNYLCARBINOL (Di-). Prép. et propr. du dér. α -chloré, éth. méthyl., dér. *p-p*-dichloré, **4**, 1621, 1622 (*Straus, Caspari*).
- CINNAMÉNYL-MALONIQUE (Ac.). Dist. avec $Ba(OH)^2$, transf. en carbures cycliques, **4**, 229 (*Dœbner*).
- CINNAMÉNYLMÉTHANE (Di-). Transf. du dér. α -dichloré en carbinol α -chloré, **4**, 1622 (*Strauss, Caspari*).
- CINNAMHYDROXAMIQUE (Ac.). Form. du dér. dibenzoylé- β -hydroxylaminé par benzoylat. de l'hydroxamoxime-hydrate de l'ac. β -hydroxylamino-phénylpropionique, **4**, 249 (*Posner*).
- CINNAMIQUE (Ac.). Anh. mixtebenzoylacrylique, **3**, 882 (*Bougault*). — C^6 d'éthérif., **4**, 78 (*Sudborough, Thomas*). — Act. de NH^4OH sur les éth., **4**, 248 (*Posner*). — Act. de $KOCl$ sur l'amide, **4**, 248 (*Weerman*). — Act. de la toluylène-diamine-1.3.4, transf. en imidazol, **4**, 255 (*Fichter, Preiswek*). — Nitro-3-*p*-toluide, cinnamyl-4-toluylène-diamine et cinnamyl-4-aziminotoluène, **4**, 255 (*Fichter, Rosenberger*). — Form. de l'anilide par migrat. de l'oxime de la benzylidène-acétophénone, **4**, 693 (*Heurich*). — Réduct. électrol., **4**, 983 (*Fokine*). — Prép. et propr. des éth. menthyl. et bornylique, **4**, 1004 (*Hildtich*). — Ethérif. par HCl alcool., **4**, 1137 (*Kailan*). — Cond. du chlorure avec le mésitylène et $AlCl^3$, **4**, 111 (*Köhler*). — Cond. de l'éth. avec cyanure de benzyle sodé, **4**, 152 (*Avery, Mc Dole*). — Act. toxique sur les plantes, infl. de NO^2Na . CO^2Ca , **4**, 1379, 1380 (*Schreiner, Reed*). — Act. de l'ozone, **4**, 138 (*Molinari*). — Cond. de l'anilide avec la diméthylaniline, **4**, 1413 (*Fechth*). — Cond. avec les mercaptans phényl. et éthyl., **4**, 1504 (*Posner*). — Stéréoisom., **4**, 1621 (*Erlenmeyer, Barkow, Marckwald, Meth*). — Vit. d'add. de Br., **4**, 1621 (*Herz, Mylius*). — Propr. des sels de brucine, **4**, 1621 (*Marckwald, Meth*).
- (Amino-4-) (Ac.). Cristaux liq. des éth. des dér. anisylidénique, pipéronylidénique, etc., **4**, 1394 (*Vorländer*).
- (Azo-4-) (Ac.). Cristaux liq. des éth., **4**, 1394 (*Vorländer*).
- (Azoxy-4-) (Ac.). Cristaux liq. des éth., **4**, 1394 (*Vorländer*).
- (Bromo-) (Ac.). Anisotropie à l'état liq. de l'éth., **4**, 1292 (*Vorländer*).
- (Méthoxy-2.5-) (Di-) (Ac.). Prép. à part. de la diméthoxybenzald., propr., éth., **4**, 9, 10 (*Kauffmann, Burr*).
- (Méthoxy-5.6-) (Di-) (Ac.). Réduct., **4**, 179, 180 (*Perkin, Robison*).
- (Méthoxy-3-oxo-4-) (Ac.) [FÉRULIQUE]. Form. par hydrol. de l'homœoriodictol, **4**, 175 (*Power, Tutin*).
- (Méthylène-dioxy-3.4-) (Ac.). Prép. par cond. du pipéronal avec l'acétate d'éthyle et Na , **4**, 179 (*Perkin, Robinson*). — Prép. de l'éth., dibromure, propr., act. de CH^3OH , **4**, 446 (*Hœring*).
- (Nitro-2-) (Ac.). Ethérif. par HCl alcool., **4**, 1138 (*Kailan*). — Cond. avec le phénylmercaptan, **4**, 1504 (*Posner*).
- (Nitro-3-) (Ac.). Ethérif. par HCl alcool., **4**, 1138 (*Kailan*). — Cond. avec le phénylmercaptan, **4**, 1504 (*Posner*).
- (Nitro-4-) (Ac.). Ethérif. par HCl alcool., **4**, 1138 (*Kailan*). — Cond. avec le phénylmercaptan, **4**, 1504 (*Posner*).
- (Oxy-2.5-) (Di-) (Ac.). Prép. propr. Form. de l'anh. du dér. diacétyle-benzoylaminé par cond. de l'ald. géussique avec l'ac. hippurique. Prop. réduct., **4**, 313 (*Neubauer, Flatow*).
- CINNAMIQUE (Ald.). Réact. color. avec l'indol ou le scatol et HCl , **3**, 77, 879 (*Denigès*). — Prod. de cond. avec la phényl-3-isoxazolone-5, **3**, 952 (*Wahl, Meyer*). — Réact. coke

- avec l'huile de sésame et HCl, **3**, 990. — Réact. color. avec div. phénols et comp. cycliques, **3**, 1038 (*Fleig*). — Cond. avec l'éth. acétone-dicarbonique, **4**, 185, 1433 (*Petrenko-Kritschenko, Lewin*). — Transf. en glyoxal tripolymerisé, **4**, 431 (*Harries, Tomme*). — Cond. avec div. dér. organo-Mg, **4**, 438 (*Klages*). — Toluène-azo-m-tolylhydrazone, **4**, 1614 (*Træger, Warnecke, Schaub*). — Benzène-azo-phénylhydrazone, **4**, 1615 (*Træger, Berlia, Franke*). — (Amino-4-) (Ald.). Prép. du dér. n-diméthylé, cond. avec div. dér. organo-Mg, **4**, 1323 (*Sachs Weigert*). — (Méthoxy-4-) (Ald.). Prés. dans l'essence d'estragon. Form. à part. de la monoiodyrine de l'estragol, **3**, 221, 334 (*Daufresne*).
- CINNAMIQUE (β-AMYL-) (Ac.). Form. par cond. de la phénylamylcétone avec l'éth. iodacétique et Mg. Propr., **4**, 232 (*Schræter*).
- CINNAMIQUE (BENZÈNE-AZO-4-) (Ac.). Crist. liq. des éth. éthylacétoxyté et p-méthoxylé, **4**, 1894 (*Vorlaender*).
- CINNAMIQUE (β-BENZYL-). Voy. PHÉNYLCROTONIQUE (Di-β-γ-).
- CINNAMIQUE (β-ETHYL-) (Ac.). Prép. à part. de l'ac. β-phényl-β-éthyl-β-oxypropionique. Propr., sels de Na et Ag, éth. méthyl., dibromure, dér. nitré, **4**, 251 (*Schræter*).
- CINNAMIQUE (β-ISOBUTYL-) (Ac.). Prép. à part. de l'ac. β-phényl-β-isobutyl-α-oxypropionique. Propr., **4**, 251 (*Schræter*).
- CINNAMIQUE (α-MÉTHYL-) (Ac.). Act. de C⁶H⁵MgBr et de Cl³MgBr sur l'éth. méthyl., **4**, 793, 797, 798 (*Kohler*).
- CINNAMIQUE (β-MÉTHYL-) (Ac.). Prép. par cond. de l'éth. iodacétique avec l'acétophénone. Eth. méthyl., dibromure, dér. p-nitré et éth. corresp., dér. p-amidé, **4**, 259 (*Schræter*). — Prép. du dér. dihydroxylé-3-5 à part. de la méthyl-4-oxy-6-coumarine. Propr., oxydat., **4**, 1512 (*Borsche*).
- CINNAMIQUE (MÉTHYL-2-) (Ac.). Cond. avec le phénylmercaptan, **4**, 1504 (*Posner*).
- CINNAMIQUE (MÉTHYL-3-) (Ac.). Cond. avec le phénylmercaptan, **4**, 1504 (*Posner*).
- CINNAMIQUE (MÉTHYL-4-) (Ac.). Cond. avec le phénylmercaptan, **4**, 1504 (*Posner*).
- CINNAMIQUE (METHYL-4-β-) (Di-) (Ac.). Prép. par cond. de la p-tolylméthylcétone avec l'éth. iodacétique et Mg, propr., méthyl., réduct., **4**, 251 (*Schræter*).
- CINNAMIQUE (α-PHÉNYL-) (Ac.). Act. de Br sur le nitrile et sur le nitrile-o-nitré, **4**, 242 (*Bauer, Moser*). — Prép. du dér. nitré-2-triméthoxylé-3.4.2 par cond. de l'ac. o-méthoxyphénylacétique avec l'o-nitrométhylvanilline. Propr., réduct., transf. du dér. aminé en ac. triméthoxyphénanthrène-carbonique-9, **4**, 531 (*Pschorr, Busch*). — Prép. et propr. du dér. p-hydroxylé: dér. acétylé, éth. méthyl., transf. en p-oxystilbène, **4**, 696, 697 (*Zincke, Geibel*). — Cond. avec le phénylmercaptan, **4**, 1054 (*Posner*).
- CINNAMIQUE (β-PHÉNYL-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 919, 920 (*Rupe, Busolt*).
- CINNAMIQUE (β-PROPYL-) (Ac.). Prép. par cond. de la phénylpropylcétone avec l'éth. iodacétique et Mg. Propr., isom., **4**, 251 (*Schræter*).
- CINNAMOYLAMINO-ACÉTIQUE (Ac.). Prép., Propr., **4**, 1061 (*Fischer, Blank*).
- CINNAMYLIDÈNE-ACÉTIQUE (Ac.). Prép. et propr. du dér. p-animé, formes isom., éth. méthyl., **4**, 1417 (*Fecht*).
- CINNAMYLIDÈNE-BIS-ACÉTONÉ-CARBONIQUE (Ac.). Form. de l'éth. par cond. de l'ald. cinnamique avec l'éth. acétone-dicarbonique. Propr., **4**, 185, 1433 (*Petrenko-Kritschenko, Lewin*).
- CINNAMYLIDÈNE-MALONIQUE (Ac.). Act. de C⁶H⁵MgBr et CH³MgI sur l'éth. méthyl., **4**, 801, 801 (*Reimer*). — Prép. et propr. des dér. o et p-amidés, sels d'Am, **4**, 1418 (*Fecht*).
- CIRES. Anal. et caract. de la cire d'abeilles, **4**, 59 (*Dieterich*). — Alc. psyllique de la cire des Bourdons, **4**, 1342 (*Sundwick*). — Alc. et ac. résineux du vernis de la feuille d'Alnus glutinosa, **4**, 1478 (*Euler*). — Ac. à p^t de f. élevé de la cire du Japon, **4**, 1479 (*Schaal*).
- CITRACONIQUE (Ac.). o-Tolylimide, p-diméthylaminophénylimide, propr., **4**, 252 (*Fichter, Tschudin*). — Act. de la phénylhydrazine et de la p-nitrophénylhydrazine, de la p-tolyl et de la m-xylol-1.3.4-hydrazines, **4**, 253, 254 (*Fichter, Fugé*). — Coeff. de frottement interne de l'anb.; solub. de (C⁶H⁵)⁴NI et conduct. élect. des sol., **4**, 403, 405 (*Wallden*).
- (Bromo-) (Ac.). p-Tolylimide, p-diméthylaminophénylimide, α-naphtylimide et β-naphtylimide, propr., **4**, 252 (*Fichter, Tschudin*). — Phénylhydrazine, propr., **4**, 253 (*Fichter, Fugé*).
- CITRAL. Prép. par catal. du géraniol, **3**, 51, 124 (*Bouveault*). — Prés.

- dans l'essence de *Magnolia Kobus* D.C., 3, 381. — Prés. dans l'essence de *Tétranthera polyantha* var. *citrate*, 3, 384 (*Charabot, Laloue*). — Prés. dans l'essence d'*eucalyptus Staigériana*, 4, 176 (*Smith*). — Monozonides et diozonides des formes a et b, déc. par H^2O , 4, 1310, 1311 (*Harries, Himmelmann*).
- CITRABINE**. Composit., 4, 1598 (*Flury*).
- CITRIQUE** (Ac.). Teneur dans la tomate, 3, 48 (*Albahary*). — Act. sur les comp. indoxyliques urinaires, 3, 84 (*Nicolas*). — Sels de Ca, La, Y, 4, 217 (*Holmberg*). — Form. par cond. de l'éth. bromacétique avec l'éth. oxalique, 4, 610 (*Marquis*). — Prés. dans le morinda longiflora, 4, 1009 (*Barrowcliff, Tutin*). — Cond. avec l'ald. formique, 4, 1549 (*Orlof*). — Rech. de l'ac. tartrique dans l'ac. citrique, 4, 1653 (*Rosenthaler*).
- CITRONELLAL**. Prés. dans l'essence d'écorce de *tétranthera polyantha* var. *citrate*, 3, 385 (*Charabot, Laloue*). — Prés. et teneur dans l'essence d'*eucalyptus citriodora*, 4, 177 (*Smith*). — Cond. avec l'ac. malonique, avec CH^2MgI , 4, 1311 (*Rupe, Pfeiffer, Splitberger*).
- CITRONELLIDÈNE-ACÉTIQUE** (Ac.). Prép., isom., transf. en lactone par act. de SO^2H^2 , 4, 1311 (*Rupe, Pfeiffer, Splitberger*).
- CLUPÉINE**. Comb. avec div. protéiques, 4, 1346 (*Hunter*).
- COAGULOSES**. Form. à part. des prod. de digest. peptique des protéiques, 4, 344 (*Lawrow*). — Constit. des subst. coagulogènes, 4, 1332 (*Lawrow*).
- COBALT**. Poids atom., 3, II. — Densité de l'iodomercurate, 3, 220 (*Duboin*). — Rech. de Ni en prés. de Co, 3, 346 (*Tchougaeff*). — Infl. de CoO sur la comb. de N et H, 3, 521 (*Wolterreck*). — Rech. de Ni en prés. de Co, 3, 526 (*Pozzi-Escot*). — Act. sur $NaOCl$, 3, 537. — Act. de l'hydrate sur l'électrol. de KCl , 3, 539, 540 (*Brochet*). — Alliages Co-Pb, 3, 621 (*Ducellies*). — Prép. et propr. des dithiocarbamate, phényl, diméthyl et diisobutyl dithiocarbamates, 3, 650, 651 (*Delépine*). — Dos. en prés. de Ni, 3, 776 (*Pozzi-Escot*). — Sép. de Ni par la diméthylglyoxime, 4, 58 (*Brunck*). — Sép. de Ni par la cyanodiamidine, 4, 58 (*Grossmann, Schück*). — Sulfocyanate complexe de Hg, 4, 93 (*Orlof*). — Sels de diméthylglyoximine-cobaltdiamine, de diméthylglyoximine-nitrocobaltamine, de diméthylglyoximinecobalt-diéthylamine et dipyridine, 4, 97, 98 (*Tchougaeff*). — Alliages Co-Ag, 4, 149 (*Petrenko*). — Changement de color. des sol. de chlorure, 4, 199 (*Benrath*). — Cyanure complexe de Mo, dér. ammoniacal, 4, 207, 208 (*Rosenheim*). — Alliages Cu-Co, 4, 215 (*Kurnakow, Zemczusny*). — Azothhydrate pyridique, 4, 295 (*Dennis, Isham*). — Etude spectroscopique des sol. de div. sels, 4, 411 (*Moore*). — Dos. électrol. en prés. de SO^2H^2 avec cathode de Hg et anode rotat., 4, 558 (*Kollock, Smith*). — Pt de f., 4, 562 (*Burgess*). — Sép. de Ni par le nitroso-β-naptol, 4, 610 (*Chapin*). — Sels hydroxo-aquo-dipyridine-diamine-cobaltiques et diaquo-dipyridine-diamine-cobaltiques, 4, 655. — Sels diéthylène-diaminecobaltiques cis et trans, 4, 656 (*Werner*). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, 4, 731 (*Mc Cutcheon*). — Electrol. du chlorure avec cathode de Hg et anode rotative d'Ag, 4, 731 (*Mc Cutcheon, Smith*). — Sép. de Zn par H^2S , 4, 743 (*Glixelli*). — Viscosité et conduct. électr. des sol. de $CoCl^2$ dans les mél. binaires d'eau, acétone, alc. méthyl. et éthyl., 4, 743 (*Jones, Master*). — Spectres d'absorpt. des sol. aq. de $CoCl^2$ en prés. de $CaCl^2$, $CaBr^2$, $AlCl^3$. Spectres d'absorpt. des sol. méthyl., éthyl. et acétonique de $CoCl^2$, 4, 753 (*Jones, Uhler*). — Sensibilité de div. réactions, 4, 831 (*Emich*). — Act. du chlorure xanthocobaltique sur la dioxime du diacétyle, 4, 852 (*Tchougaeff*). — Poids spécif. du fluosilicate, 4, 883 (*Gossner*). — Sels dodécamine et hexa-éthylène-diamine-hexol-tétracobaltiques, 4, 894 (*Werner*). — Sels dichlorodipropylène-diamine cobaltiques stéréoisom., 4, 894 (*Werner, Frœhlich*). — Constit. des cobaltinitrites, 4, 895 (*Hofmann, Burger*). — Sels diisulfocyno-dipropylène-diamine et dipropylène-diamine-cobaltiques, 4, 895 (*Werner, Dawe*). — Prép. de div. sels colloïdaux, 4, 962 (*Veimarn*). — Hydrol. des sels, 4, 965 (*Denham*). — Alliages Co-Sb, 4, 977 (*Podkopaief*). — Rôle dans la réduct. de l'ac oléique, 4, 987 (*Fokine*). — Comb. des sels de cobaltamines avec la dioxime du diacétyle, 4, 990, 991 (*Tchougaeff*). — Sulfate basique, 4, 1037 (*Pickering*). — Abais. moléc. et conduct. électr. des sol. du chlorure et du nitrate, 4, 1106 (*Jones, Pearce*). — Chromate, chromate double d'Am, Cs. Chromate pyridique, 4, 1183, 1184 (*Briggs*). — Sels tétraéthyl-

- lène-diamine - diaquotétralcobaltocobaltiques. — Sels octaminedioldicobaltiques, 4, 1189. — Sels hydroxopentaminedicobaltiques 4, 1190. — Sels hydroxo-aquo-tétraminedicobaltiques, 4, 1192. — Sels hydroxo-nitrotétraminedicobaltiques, 4, 1192. — Sels d'oxonium anormaux, 4, 1193. — Sels chloronitrotétraminedicobaltiques, 4, 1194 (Werner). — Comb. des sels avec les α -nitrosocétones, 4, 1203 (Tchougnet). — Conduct. et frottement interne des sol. du chlorure dans les alc. méthyl., éthyl. ou l'acétone aq. 4, 1290 (Jones, Bingham, Mc Master). — Changement de couleur du chlorure en sol. par add. d'un autre chlorure, 4, 1297 (Lewis). — Constit. des carbonates basiques, 4, 1304 (Werner). — Act. de NO sur les sol. ammoniacales; propr. et constit. des comb. formées 4, 1305 (Sand, Baskmann). — Sels octamine- μ -amine-ol-dicobaltiques, 4, 1306. — Sels dichloro-1.2-tétraminedicobaltiques, 4, 1306. — Sels hexamine-triol-dicobaltiques, 4, 1307 (Werner). — Comb. de CoCl^2 avec l'éthylcarbylamine, 4, 1316 (Hofmann, Bugge).
- Coca. Teneur en alcaloïdes, 3, 797 (de Jong).
- Cocaïne. Réact. avec les silicotungstate et tungstosilicate de K, 3, 107 (Copaux). — Pou. rot. des sol. dans NH^2 , CH^2NH^2 et SO^2 liq., 4, 650 (Sherry).
- Coccinique (Ac.). Prés. dans div. lichens, 4, 1233 (Hesse).
- Coco (Huile de noix de). Equivalent d'oxygène. Rech. dans le beurre, 4, 620, 621 (Hodgson).
- Cocosite. Extract. des feuilles de cocos nucifera et cocos plumosa. Propr., acétate, nitrate, benzoate, dér. sulfonés, 4, 904 (Muller).
- Codéine. Dos. à l'état de picrolonate, 4, 950 (Mathes, Rammstedt). — Constit., 4, 1259. — Transf. en pseudocodéine, 4, 1260 (Knorr, Horlein). — Act. de l'ac. oxalique, 4, 1232 (Knorr, Roth). — Transf. en β -chlorocodide, 4, 1271. — Constit., 4, 1273 (Knorr).
- (Oxy-). Act. de la semicarbazide et de l'hydroxylamine, 4, 529 (Pschorr, Einbeck). — Dér. diacétylé, iodh., 4, 589 (Knorr, Horlein).
- Codéine (ALLOPSEUDO-). Form. à part. du bromocodide; prép., propr., iodh., iodométhyl.; oxydat., 4, 1263, 1264 (Knorr, Horlein, Grimme). — Form. à part. du β -chlorocodide, ident. avec la β -isocodéine, 4, 1271, 1272. — Constit., 4, 1273. — Form. par hydrol. des α et β -chlorocodides, sép. des isom., oxalate acide, 4, 1274, 1275 (Knorr).
- Codéine (DÉSOXY-). Form. par réduct. du chlorocodide et à part. de la pseudocodéine, 4, 1261 (Knorr, Horlein). — Prép. à part. des chloro ou bromocodides. Propr., sel de Na, chlorh., iodh., benzoate, dér. acétylé, iodométh., constit., 4, 1264, 1265, 1266 (Knorr, Waentig).
- (MÉTHYL-). Prép. et propr. de l'iodométhylate, 4, 1266 (Knorr, Waentig).
- Codéine (DÉSOXYDIHYDRO-). Form. à part. du chlorocodide ou de la désoxycodéine. Propr., chlorh., benzoate, constit., 4, 1267 (Knorr, Waentig).
- (MÉTHYL-). Iodométhylate, 4, 1267 (Knorr, Waentig).
- Codéine (Iso-). Oxydat. chromique; constit., relat. avec la codéine et la pseudocodéine, 4, 553, 537 (Knorr, Horlein). — Comb. moléc. avec la β -isocodéine, 4, 947 (Lees). — Transf. en γ -méthylmorphiméthine, 4, 1261 (Knorr, Horlein). — Constit., 4, 1263 (Knorr, Horlein, Grimme). — Form. à part. du β -chlorocodide, 4, 1271, 1272. — Constit., 4, 1273. — Form. par hydrol. des α et β -chlorocodides, sép. des isom., 4, 1274 (Knorr). — Form. de l'iodométhyl. à part. de l' α -isomorphine, propr., act. de NaOH, 4, 1276 (Oppé).
- Codéine (β -Iso-). Prép. à part. de la β -isomorphine, propr., iodométhyl.; comb. moléc. avec l'isocodéine, 4, 947 (Lees). — Ident. avec l'allopseudocodéine, 4, 1272 (Knorr).
- Codéine (Néo-iso-). Prép. à part. de la néo-isomorphine, propr., 4, 947 (Lees).
- Codéine (PSEUDO-). Form. à part. du chlorocodide. Propr., iodhydrate, iodométhylate, dér. acétylé, 4, 528. — Transf. de l'iodométhylate en α -méthylmorphiméthine, 4, 527. — Oxydat. chromique, constit., relat. avec la codéine et l'isocodéine, 4, 535, 537. — Transf. en désoxycodéine, 4, 1261 (Knorr, Horlein). — Form. à part. de la codéine, 4, 1262 (Knorr, Roth). — Transf. en β -chlorocodide, 4, 1271, 1272. — Constit., 4, 1273. — Form. par hydrol. des α et β -chlorocodides, sép. des isom., 4, 1274 (Knorr). — Form. de l'iodométhylate à part. de la γ -isomorphine; propr., act. de NaOH, 4, 1276 (Oppé).
- Codéine (PSEUDO-APO-). Prép. à part. de la codéine ou de la pseudocodéine. Propr., iodh., dér. diacétylé, 4, 1262, 1263 (Knorr, Roth).
- Codéinone. Copul. avec le diazoben-

- zêbe, 4, 1262 (*Knorr, Horlein*). — Constit., 4, 1273 (*Knorr*).
- CODÉINONE (ALLOPSEUDO-). Dér. acétylé et iodométh., 4, 1264 (*Knorr, Horlein, Grimme*).
- CODÉINONE (ISO-). Form. par oxydat. de la pseudo et de l'isocodéine. Propr., oxime, semicarbazone, iodométhylate. Act. de HCl, de l'anh. acétique, 4, 536, 537 (*Knorr, Horlein*).
- CODÉINONE (PSEUDO-). Dédoubl. de l'iodométh.; constit., act. de l'anh. acétique, 4, 1260, 1261. — Constit., dér. benzylidénique, dér. isonitrosé, dér. azobenzénique, 4, 1262 (*Knorr, Horlein*). — Form. par oxydat. de l'allopseudocodéine, 4, 1263 (*Knorr, Horlein, Grimme*). — Constit., 4, 1273 (*Knorr*).
- CODIDE (BROMO-). Transf. en désoxycodéine ou désoxydihydrocodéine par réduct., 4, 1264 (*Knorr, Waentig*).
- (*Chloro*-). Transf. en pseudocodéine, 4, 536 (*Horlein*). — Réduct., 4, 1261 (*Knorr, Horlein*). — Transf. en désoxycodéine et en désoxydihydrocodéine par réduct., 4, 1264-1267 (*Knorr, Waentig*).
- (α -*Chloro*-). Transf. en β -chlorocodide, 4, 1271, 1272. — Hydrol., transf. en β -chlorocodide, 4, 1274 (*Knorr*).
- (β -*Chloro*-). Prép. à part. du β -chloromorphide, de la codéine. Propr., hydrol., 4, 1271. — Hydrol., form. à part. de l' α -chlorocodide, 4, 1274, 1275 (*Knorr*).
- CODIDE (PSEUDO-) (*Chloro*-). Form. à part. de la pseudocodéine, iodométhylate, 4, 1261, 1262 (*Knorr, Horlein*).
- CODOMÉTHINE (DÉSOXY-). Form. à part. de l'iodométhylate de désoxycodéine. Propr., nitrate, constit., 4, 1265, 1266 (*Knorr, Waentig*).
- — (*Méthyl*-). Prép., propr., 4, 1266 (*Knorr, Waentig*).
- CODOMÉTHINE (DÉSOXY-DIHYDRO-) (*Méthyl*-). Prép., propr., iodométhylate, 4, 1267 (*Knorr, Waentig*).
- COLINE. Prés. dans l'estomac des oiseaux, 4, 377 (*Hoffmann, Pregl*). — Hydrol., 4, 377 (*v. Knaff, Lenz*).
- COLLANGOL. Infl. sur la phagocytose, 4, 1576 (*Hamburger, Hekma*).
- COLLIDINE. Comb. avec le diméthylcétène, 4, 260 (*Staudinger, Klover*).
- COLLIDINE (ALDÉHYDO-). Voy. PYRIDINE (ÉTHYL-3-MÉTHYL-6-).
- COLLOÏDES. Fonction diastasique, 3, 218 (*Duciaux*). — Infl. de la réact. du milieu sur la grandeur des granules colloïdaux, 3, 218 (*Mayer, Schaeffer, Terroine*). — Propr. col-
- loïdales de l'amidon, 3, 757, 836, 1170, 1182 (*Fouard*). — Rech. physico-chim. sur les savons considérés comme colloïdes, 3, 1007 (*Mayer, Schaeffer, Terroine*). — Act. catalyt. des métaux colloïd. du groupe du Pt, 4, 392, 393 (*Paul, Amberger, Gerum*). — Prép. des éléments colloïdaux, 4, 884 (*Lottermoser*). — Hydrosols et organosols de sulfures métall., 4, 884 (*Lottermoser*). — Etat colloïdal comme une propr. générale de la matière, 4, 902 (*Veimarn*). — Sur les émulsions, 4, 1028 (*Pickering*). — Contrib. à l'étude de la form. des hydrosols et hydrogels, 4, 1031 (*Lottermoser*). — Etude des colloïdes par la méth. de filtration, 4, 1032 (*Bechhold*). — Le mouv. propre des particules colloïdales et le 2^e principe de la thermodynamique, 4, 1032 (*Svedberg*). — Hydrate de Fe colloïd., 4, 1109 (*Doumanskij*). — Nature de l'état colloïdal, 4, 1173 (*Veimarn*). — Infl. de div. sels sur l'act. accélératrice des métaux colloïdaux sur l'autolyse, 4, 1369 (*Ascoli, Izar*). — Infl. de div. colloïdes sur la sécrétion gastrique, 4, 1376 (*Feigl, Rollett*). — Infl. de div. colloïdes sur l'act. de la pepsine sur l'édacatine, 4, 1377 (*Pincussohn*). — Hydrure de Pd colloïdal, 4, 1401 (*Paul, Gerum*). — Transition des cristalloïdes aux colloïdes, 4, 1538 (*Kourilof*). — Prép. des sels alcalino-terreux colloïd., 4, 1538 (*Neuberg, Rewald*). — Act. des colloïdes minéraux sur la product. diastasique de l'ac. urique, 4, 1584 (*Ascoli, Izar*).
- COLOMBAMINE. Extract. de la racine de colombo; sels div., réduct., 4, 1646 (*Gungel*).
- COLOMBAMINE (HYDRO-) (TÉTRA-). Prép., à part. de la colombamine. Propr., sels, 4, 1646 (*Gungel*).
- COLOMBINE. Extract. de la racine de colombo. Propr., 4, 814 (*Ulrich*). — Dér. diacétylé. Act. de KOH, de HCl, constit., 4, 814 (*Frey*).
- COLOMBIQUE (AC-). Prép. à part. de la colombine, propr., 4, 814 (*Frey*).
- COLOPHANE. Constituants de l'huile de colophane américaine, 4, 1015 (*Lévy*).
- COLORANTES (MATIÈRES). Conduct. élect. et examen ultramicroscopique des sol., 3, 1087 (*Pellet-Jolivet, Wild*). — Emploi des div. mat. color. org. artif. en peinture, 4, 382 (*Eibner*). — Extract. et propr. du pourpre de murex brandaris, 4, 582 (*Friedlander*). — Solub. et coeff. d'extract. des couleurs dans les aliments, 4, 879 (*Gudemann*). — Cons.

- tit. des magentas, **4**, 922 (*Baker*). — Relat. entre la constit., la couleur et le spectre d'absorpt. dans les colorants du triphénylméthane, **4**, 923 (*Reitzenstein, Schwerdt*). — Nouv. mat. color. pour teinture et impression, **4**, 1023 (*Krais*). — Sép. par diffusion dans les gélées, **4**, 1030 (*Lehmann*). — Mat. col. du groupe du stilbène, **4**, 1064 (*Green, Davies, Horsfall*). — Nomenclature des colorants indigoides, **4**, 1162 (*Friedlaender*). — Fixat. par les argiles et ciments, **4**, 1179 (*Rohland*). — Constit. des colorants du triphénylméthane, **4**, 1421 (*Gomberg*); **4**, 1423 (*Baeyer*). — Fabricat. des colorants dér. du thio-indigo, **4**, 1469 (*Rosenberg*). — Nouv. mat. col. et échantillons pour teinture et impression, **4**, 1535 (*Krais*).
- COLZA (HUILE DE). Prés. de diéruoine, **4**, 1125 (*Reimer*).
- COMBUSTION. Mécanisme de la combust. par incandescence, **3**, 472, 569. — Exp. de la lampe incandescente, **3**, 883 (*Meunier*). — Temp. de combust. de div. mél. gazeux, **4**, 751 (*Falk*).
- CONDENSATIONS. Parallélisme entre les réact. de Claisen et de Grignard, **4**, 794 (*Tingle, Gorsline*).
- CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE. Sur la cause de la conduct. électrolyt. et métallique, **4**, 1 (*v. Hasslinger*). — Conduct. électr. de qq. carbures, **4**, 62 (*Bohm*). — Coeff. de temp. des alliages, **4**, 195 (*Guertler*). — Conduct. électr. des sol. ét. de SO_2H^2 , **4**, 408 (*Whetham*). — Applic. à l'anal. des eaux, **4**, 956 (*Poda*). — Conduct. de div. sels dans des solvants mixtes, **4**, 1289 (*Jones*).
- CONFÉRENCES. Sur la radioactivité, **3** (*Debierne*). — Sur les alliages de fer et de carbone, **3** (*Charpy*). — Act. chimiques de la lumière, **3** (*Ciamiciad*).
- γ-CONIGINE. Relat. entre les propr. optiques et la constit., **4**, 652 (*Bruhl*).
- CONIDINE. Prép. de l'iodéthylate avec l'éthyl-1-iodoéthyl-2-pipéridineprop., chloréthylate, transf. en éthyl-1-chloréthyl-2-pipéridine, **4**, 516 (*Loeffler, Grosse*).
- CONIDINE (ÉTHYL-2-). Prép. à part. de l'x-pipécyléthylalkine. Propr., sels, iodéthylate, chloréthylate, **4**, 512 (*Loeffler, Plöcker*).
- CONIDINE (MÉTHYL-3-). Prép. à part. de la β-iodo-isopropyl-2-pipéridine. Propr. sels, dédouble., **4**, 515 (*Loeffler Grosse*).
- CONINE. Act. de PCl^5 et PBr^5 sur le dér. benzoylé; transf. en dichloro et dibromo-1.5-octane, **4**, 510 (*v. Braun, Schmitz*). — Pou. rot. des sol. du chlorh. dans NH^3 , CH^3NH^3 et SO^2 liq., **4**, 650 (*Sherry*).
- CONINE (n-BENZYL-). Form. par cond. de la benzylamine avec le dichloro-1.5-octane, **4**, 510 (*v. Braun, Schmitz*).
- CONINE (Iso-). Prép. à part. de la méthylpipécylalkine, pou. rot., **4**, 1246 (*Ladenburg*).
- CONIINIUM. Prép. et propr. du sulfure, **4**, 1404 (*Peters*).
- CONSTANTES THERMIQUES. Chaleur spécifique atomique des éléments, **4**, 752 (*Lewis*).
- COPAHU. Constituants du baume de copahu de Surinam, **4**, 1640 (*v. Itallie, Nieuwland*).
- COPAL. Solub. des variétés manille et pontianak dans div. solvants, **3**, 453 (*Coffignier*). — Solub. dans l'alc. amylique + NO^2H , **3**, 1184 (*Livache*).
- COPELLIDINE. Form. à part. de la tétrahydro-éthyl-3-méthyl-6-pyridine, bromh., chlorh., **4**, 1241 (*Königs*).
- CORRÉINE. Cond. avec l'aniline, la m-nitraniline, l'ac. m-aminobenzoïque, **4**, 594 (*Grandmougin, Bodmer*).
- CORRÉINE R.R. Voy. BLEU CÉLESTE B.
- CORNICRISTALLINE. Non individualité, **4**, 1439 (*Mærner*).
- CORROSAL. Compos., **4**, 1597 (*Flury*).
- CORYFINE Compos., **4**, 1598 (*Flury*).
- COTON. Absorpt. de mat. col., **4**, 165 (*Hubner*). — Pou. absorbant des fibres mercérisées, **4**, 637 (*Massot*). — Réact. caract. du coton mercérisé, **4**, 1660, 1664 (*Hubner*).
- COUMARANE. Cond. avec C^6H^5COCl et $AlCl^3$, avec les chlorures vératrique, triméthylgallique et $AlCl^3$, **4**, 503 (*Kostanecki, Lampe, Harschalk*).
- COUMARANE (BENZOYL-5-). Prép. par cond. du coumarane avec C^6H^5COCl et $AlCl^3$. Propr. dér. leuco, **4**, 503 (*Kostanecki, Lampe, Marschalk*).
- COUMARANE (GALLOYL-5-). Prép. du dér. triméthyl., propr., dér. leuco, **4**, 503, 504 (*Kostanecki, Lampe, Marschalk*).
- COUMARANE (VÉRATROYL-5-). Prép. par cond. du chlorure de vératroyle avec le coumarane. Propr., dér. leuco, **4**, 503 (*Kostanecki, Lampe, Marschalk*).
- COUMARINE. Transf. en ac. coumarique, méthylcoumarique, méthylcoumarinique, **3**, 551, 552, 553 (*Reychler*). — Réact. color. avec l'huile de sésame et HCl , **3**, 987 (*Fleig*). — Transf. en ac. éthylcoumarique et éthylcoumarinique, **4**, 791 (*Michael, Lamb*). — Act. toxique sur les plantes, infl. de CO^2Ca et NO^2Na , **4**, 1379, 1380 (*Schreiner, Reed*).

COUMARINE (DIHYDRO-ISO-) (PHÉNYL-3-). Form. du dér. bromé-4-cyané-4 à part. de l'ac. cyano-7-stilbène-carbonique-2. Propr., 4, 1220 (*Gyr*).
 — — (p-TOLYL-3-). Form. du dér. bromé-4-cyané-4 à part. de l'ac. méthyl-4-cyano-7-stilbène-carbonique-2. Propr., 4, 1220 (*Gyr*).
COUMARINE (ISO-) (PHÉNYL-3-). Form. du dér. cyané-4 à part. de la phényl-3-bromo-4-cyano-4-dihydroisocoumarine. Propr., 4, 1220 (*Gyr*).
 — — (p-TOLYL-3-). Prép. et propr. du cyané-4, 4, 1220 (*Gyr*).
COUMARINE (MÉTHYL-4-). Prép. du dér. hydroxylé-6 par cond. de l'hydroquinone avec l'éth. acétylacétique. Propr. dér. dibromé-2,7, hydroxylé-6, nitré-7-hydroxylé-6, dinitré-5,7-hydroxylé-6, 4, 1510, 1512 (*Borsche*).
COUMARINIQUE (ÉTHYL-) (Ac.). Prép. à part. de la coumarine. Transf. en ac. éthylcoumarique. Act. de Br, dibromure, dér. bromé, 4, 790, 791, 792 (*Michael, Lamb*).
COUMARINIQUE (MÉTHYL-) (Ac.). Prép. à part. de la coumarine, propr., 3, 553, 554 (*Reychler*).
COUMARIQUE (Ac.). Prép. à part. de la coumarine, 3, 551, 552 (*Reychler*).
 — Transf. en ac. dioxy-2,5-cinnamique, 4, 313 (*Neubauer, Flatow*).
COUMARIQUE (ÉTHYL-) (Ac.). Prép. à part. de la coumarine. Transf. en ac. éthyl-coumarique. Act. de Br, dibromure, dér. bromé, 4, 790, 791, 792 (*Michael, Lamb*).
COUMARIQUE (MÉTHYL-) (Ac.). Prép. à part. de la coumarine, 3, 552 (*Reychler*).
COUMARONE. Prés. dans le goudron, 4, 484 (*Goldschmidt*).
CRÉATINE. Phthalylat. par l'anhydride phthalique. Propr. du dér. phthalylé, 4, 5 (*Urano*). — Mode de fixat. dans le muscle, 4, 49 (*Urano*). — Destinée pendant l'autolyse, 4, 369 (*Gottlieb, Stangassinger*). — Dos., transf. en créatinine, form. dans l'org., 4, 372 (*Dorner*). — Exist. dans le sérum, 4, 1334 (*Letsche*). — Transf. et destruct. pendant l'autolyse, 4, 1439 (*Stangassinger*). — Transf. en créatinine par le rein et le foie, 4, 1440 (*Gottlieb, Stangassinger*).
CRÉATININE. Act. de NaOBr, 3, 1137 (*Ronchèse*). — Benzoylat. par l'anhydride benzoïque, propr. du dér. benzoylé, 4, 5 (*Urano*). — Destinée pendant l'autolyse, 4, 369 (*Gottlieb, Stangassinger*). — Form. à part. de la créatine. Form. dans l'organisme, 4, 373 (*Dorner*). — Transf. et destruct. pendant l'autolyse, 4, 1439 (*Stangassinger*). — Form. à part.

de la créatine et destruct. dans le rein et le foie, 4, 1440 (*Gottlieb, Stangassinger*). — Teneur de l'urine des nourrissons, 4, 1365. — Dos. dans l'urine, 4, 1365 (*Funar, Cresol*). Act. toxique, 4, 1367. 1° (*Blumenthal, Jacoby*).
o-CRÉSOL. Pt. de f. des mél. avec l'urée, 4, 467 (*Kreman*). — Cond. élect. des sol. dans HBr, 4, 7 (*Archibald*). — Cond. du sel de l'ac. avec le p-dibromobenzène et l'éth. diacétyl. de l'hydroquinone, 4, 671 (*Ullmann, Sponagel*). — Act. de Br, 4, 676 (*Zincke, Hedenstrom*). — Transf. en ac. o-oxy-m-toluique par act. de CO²NaH et CO², 4, 7 (*Brunner*). — Nitration, 4, 8 (*Schultz*). — Cond. avec l'anhydride phthalique, 4, 931 (*Bentley, Gardner, Weizmann*). — Act. de PCl₅, 4, 1135 (*Autenrieth, Geyer*). — (Amino-5-tribromo-3,4,6-). Form. à part. du dér. nitré, 4, 1137 (*Zincke, Klostermann*). — (Bromo-4-). Act. de CH₃O, 4, 1138 (*Auwers*). — (Bromo-5-). Prép., propr., dér. acétylé, 4, 676 (*Zincke, Hedenstrom*). — (Bromo-3,5-) (Di-). Prép., propr., dér. acétylé; pseudo-bromure, 4, 676 (*Zincke, Hedenstrom*). — (Bromo-) (Tetra-). Prép., propr., dér. acétylé, pseudobromure, 4, 676 (*Zincke, Hedenstrom*). — Act. de NO₂H, 4, 1136 (*Zincke, Klostermann*). — (Bromo-3,4,5-) (Tri-). Prép., propr., dér. acétylé, pseudobromure, 4, 676 (*Zincke, Hedenstrom*). — (Bromo-5-nitro-3-). Prép., propr., 4, 676 (*Zincke, Hedenstrom*). — (Bromo-4,5-nitro-3-). Di-. Prép., propr., 4, 676 (*Zincke, Hedenstrom*). — (Bromo-3,4,6-nitro-5-) (Tri-). Form. à part. du tétrabromométhyl-o-quinol. Propr., réduct., oxydat., 4, 1137 (*Zincke, Klostermann*). — (Bromo-4,5,6-nitro-3-) (Tri-). Prép., propr., 4, 676 (*Zincke, Hedenstrom*). — (Chloro-6-). Prép., propr., dér. méthyl., oxydat., 4, 705 (*Ullmann, Pauchaud*). — (Nitro-6-). Prép. sulfonat., 4, 931 (*Schultz*). — (Nitro-) (Di-). Act. de l'urée, 4, 597 (*Kym*). — (Nitroso-5-). Réduct. de la p-nilycarbaminohydrazone, 4, 1138 (*Borsche, Reclaire*).
m-CRÉSOL. Viscosité des mél. avec l'aniline et l'o-toluidine, 3, 255, 257, 258 (*Tsakalotos*). — Pt. de f. avec l'urée, 4, 467 (*Kreman*).

- Coeff. de dilat. des mél. avec l'aniline, **4**, 468 (*Kreman, Ehrlich*). — Conduct. électr. des sol. dans HBr, **4**, 469 (*Archibald*). — Cond. du sel de K avec le *p*-dibromobenzène en prés. de Cu. Eth. dicrésyl. de l'hydroquinone, **4**, 671 (*Ullmann, Sponagel*). — Missibilité des sol. alcalines avec le toluène, l'heptano, l'alc. octylique, **4**, 739 (*Scheuble*). — Transf. en oxyde de *m*-tolyle par distillat. du dér. Al, **4**, 782 (*Cook*). — Nitration, **4**, 863 (*Schultz*). — Cond. avec l'anh. o-phthalique, **4**, 931 (*Bentley, Gardner, Weizmann*). — Act. de PCl_5 , **4**, 1135 (*Autenrieth, Geyer*).
- (*Amino-2*). Cond. avec l' amino-4- β -naphthoquinone, l'acétamino-4- β -naphthoquinone, **4**, 1522, 1523 (*Kehrmann*).
- (*Amino-6-nitro-2*). Form. à part. de la nitro-6-*o*-tolyl-hydroxylamine, **4**, 667 (*Brand, Zoller*).
- (*Nitro-2*). Prép., sulfonat., **4**, 863 (*Schultz*).
- (*Nitro-5*). Prép., propr., éth. méthyl., **3**, 793 (*Blanksma*).
- (*Nitro*) (*Tétra*). Prép., propr., act. de H_2O , **3**, 796 (*Blanksma*).
- (*Nitro*) (*Tri*). Prép. et propr. de l'éth. méthyl., **3**, 797 (*Blanksma*).
- (*Nitroso-6*). Réduct. de la phénylcarbaminohydrazone, **4**, 483 (*Borsche, Reclaire*).
- p*-CRÉSOL. Oxydat. de l'éth. méthyl., **3**, 316 (*Béhal, Tiffeneau*). — Act. de la tyrosinase, **3**, 339 (*Bertrand*). — Cond. avec l'épichlorhydrine, prép. et propr. du dér. glycidique, **4**, 8 (*Cohn, Plohn*). — Pt. de f. des mél. avec l'urée, **4**, 467 (*Kreman*). — Conduct. électr. des sol. dans HBr, **4**, 469 (*Archibald*). — Cond. de l'éth. méthyl. avec les chlorures anisique et *p*-nitrobenzoïque, **4**, 493 (*Auwers, Riets*). — Cond. du dér. potassique avec le *p*-dibromobenzène et Cu. Eth. dicrésyl. de l'hydroquinone, **4**, 671 (*Ullmann, Sponagel*). — Cond. avec l'anh. o-phthalique, **4**, 931 (*Bentley, Gardner, Weizmann*). — Act. de CHCl_3 et NaOH ; *o*-formiate, **4**, 1073 (*Auwers, Hessenland*). — Act. de PCl_5 , **4**, 1135 (*Autenrieth, Geyer*). — Act. de S^0K^+ , **4**, 1136 (*Kumagai, Wolffenstein*). — Cond. avec CH_3O , **4**, 1508 (*Auwers*).
- (*Amino-3-bromo-5*). Form. à part. de l'ac. bromo-5-nitro-3-oxy-4-*o*-toluique, propr., **4**, 695 (*Zincke, Fischer*).
- (*Chloro*) (*Tétra*). Prod. d'add. du pseudobromure corresp. avec la pyridine, propr., **4**, 674 (*Zincke, Hun-*
- ke*). — Prép. du pseudochlorure, propr., act. de NOH , de CNH , **4**, 675 (*Zincke, Böttcher*).
- (*Nitro-2*). Act. de $\text{SO}_4\text{H}^+ + \text{SO}_3$, **4**, 864 (*Schultz*).
- (*Nitro-2.6*) (*Di*). Isom. des sels, **4**, 430 (*Hantzsch*).
- p*-CRÉSOL (BENZÈNE-AZO-3). Form. de l'acétate à part. du *n*-acétyl-benzène-hydrazo-*p*-crésol, **4**, 688 (*Auwers*).
- p*-CRÉSOL (BENZÈNE-HYDRAZO-3). Oxydat. du dér. *n*-acétylé, transf. en acétate de benzène-azo-*p*-crésol, **4**, 688 (*Auwers*).
- p*-CRÉSOL (MÉTHYLOL-3.5) (*Di*). Form. par cond. de CH_3O avec le *p*-crésol. Propr., bromure ; act. de Br, **4**, 1518 (*Auwers*).
- p*-CRÉSOL-DISULFONIQUE (Ac.). Dér. ferrique, **4**, 308 (*Raschig*).
- o*-CRÉSOL-SULFONIQUE-5 (Ac.). Nitrat., **4**, 863 (*Schultz*).
- (*Amino-3*) (Ac.). Prép., propr., **4**, 863 (*Schultz*).
- (*Nitro-3*) (Ac.). Prép., propr., sels, **4**, 863 (*Schultz*).
- m*-CRÉSOL-SULFONIQUE-5 (*Amino-2*) (Cc.). Prép., propr., **4**, 863 (*Schultz*).
- (*Nitro-2*) (Ac.). Prép., propr., sel de Na, **4**, 863 (*Schultz*).
- CRÉSORCINE. Form. par réduct. de la méthylène-bis-résorcine ; dér. di et tétrabromés, di et tétrachlorés, benzoyla, diacétylé, **4**, 1616 (*Luther*).
- CRÉSORCINE (BENZÈNE-AZO-BIS-) Prép., propr., **4**, 1617 (*Luther*).
- CRÉSORCINE (MÉTHYLÈNE-BIS). Prép., propr., act. de Zn + NaOH, **4**, 1617 (*Luther*).
- o*-CRÉSOTINIQUE Voy. *m*-TOLUIQUE (oxy-2).
- m*-CRÉSOTINIQUE Voy. *p*-TOLUIQUE (oxy-3).
- CRISTALLOGRAPHIE. Cristaux liquides des comb. de la cholestérine avec la glycérine et l'ac. glycolique, **3**, 218 (*Gaubert*). — Isomorphisme des éléments, **4**, 194 (*Tammann*). — Cristaux liq. des éth.-sels de la cholestérine et des phytostérines de la graine de calabar, **4**, 225 (*Jaeger*). — Relat. entre la forme crist. et la constit. chim. des subst. minérales simples, **4**, 394 (*Barlow, Pope*). — Infl. de la lumière sur la crist. des sol. sursaturées, **4**, 410 (*Trautz, Anschütz*). — Cristaux liq., **4**, 1289 (*Lehmann*) ; **4**, 1289, 1393, 1394 (*Vorländer*). — Propr. des azoxyques cristallo-liq., **4**, 1537 (*Rostarsky*). — Crist. des subst. amorphes, **4**, 1537 (*Veimarn*).
- CROTONIQUE (Ac.). Form. par cond. de l'iodure d'allyle avec l'éth. chloroformique et Zn, **4**, 103 (*Réformatsky*). — Act. de la *p*-toluidine

- p.-toluide, nitro-3-p-toluide, crotonyltoluylène-diamine-3.4, **4**, 234 (*Fichter, Preiswerk*). — Prép. du nitrile à part. du bromure d'allyle, saponificat., **4**, 777, 778. (*Pomeranz*). — Form. par act. de l'éthylate d'Al sur l'ald. acétique **4**, 984 (*Tichtchenko*). — Réduct. électrol., **4**, 988 (*Fokine*). — Act. de la semicarbazide sur l'éth. ; semicarbazino crotonate d'éthyle, **4**, 1129, 1130 (*Rupe, Hinterlach*).
- (*Amino-3*) (Ac.). Cond. de l'éth. avec la méthyl- α -chloropropylcétone, **3**, 594 (*Kerschun*).
- (*Chloro-4.4.4*) (*Tri*) (Ac.). Prép. à part de l'éth. trichloréthylidène-malonique. Propr., **4**, 934 (*Koetz*).
- (*Oxy-4*) (Ac.). Prép. de la lactone à part. de l'ac. dioxibutyrique-3.4, **3**, 835 (*Carré*).
- CROTONIQUE (Ald.). Form. par act. de la chaleur sur le glycol en prés. de Al^3O^2 , **4**, 847 (*Ipatief*). — Form. par act. de l'éthylate d'Al sur l'ald. acétique, **4**, 984 (*Tichtchenko*). — Form. par act. de l'amalgame de Mg sur l'ald. acétique, **4**, 1124 (*Tichtchenko, Voronkof*).
- CROTONIQUE (Iso-) (Ac.). Form. par saponificat. du nitrile crotonique, **4**, 778 (*Pomeranz*).
- CROTONOLÉIQUE (Ac.). Solub. dans le stéarate de cholestérine, **4**, 368 (*Fillehne*).
- CROTYLE (Iso-) (Bromure). Form. par act. de l'acétate de Na sur le bromure d'isobutylène, **4**, 1204 (*Pogorgelsky*).
- CRUORINE. Extract. du cœur de bœuf, comp., propr., **4**, 345 (*Erlandsen*).
- CRYSCOPIE. Support pour mesures cryoscopiques, **3**, 613 (*Lespicau*). — Emploi de sels hydratés fondus comme dissolvants, **4**, 562 (*Livingston, Morgan, Benson*); **4**, 649, 1172 (*Livingston, Morgan, Owen*). — Emploi de $CaCl^2.6H^2O$, $LiNO^3.3H^2O$, $CrO^4Na^2.10H^2O$ comme solvants cryoscopiques, **4**, 750 (*Livingston, Morgan, Benson*). — Nouv. cryoscope, **4**, 1393 (*Podai*).
- CUIRS. Teneur normale en eau, **3**, 2. — Rôle et dos. de l'eau **3**, 166, 171. — Échantillonnage. Anal. des cuirs hongroyés, **3**, 408, 513-518, 596 (*Nicolardot*). — Progrès dans l'industrie, **4**, 382 (*Stiasny*).
- CUIVRE. Rech. et dos. de traces de Zn en prés. de Cu, **3**, 114 (*Bertrand, Javillier*). — Act. catalyt. de la limaille sur l'alc. éthyl., **3**, 199 (*Senderens*). — Infl. de CuO sur la comb. de N et H, **3**, 521 (*Wolterreck*). — Prép. et propr. du sulfate cuivreux ammoniacal, **3**, 523 (*Bou-*
- zat*). — Act. sur $NaOCl$, **3**, 537. — Act. de l'hydrate sur l'électrol. de KCl , **3**, 539, 540 (*Brochet*). — Prépr. et propr. des diisobutyldithiocarbamates. Applic. à la rech. qual., **3**, 652, 653 (*Delépine*). — Hydrol. du comp. Cu^{ONa}_{OH} , **3**, 907 (*Muller, Broé*). — Infl. des azotate et chlorure sur la sol. de la gélatine, **3**, 1055 (*des Bancelis*). — Conduct. élect. du sulfure à div. temp., **4**, 2 (*r. Hasslinger*). — Sels des oxyamidines, **4**, 7 (*Ley, Kraft*). — Sels complexes avec la camphorimide, la phthalimide, l'imide diméthylmaléique, **4**, 7 (*Ley, Werner*). — Hyposulfites doubles de Rb et Cs, **4**, 90, 91 (*Meyer, Eggerling*). — Act. de CuO sur K^2S^4 et sur $K^2S^3+S^2O^2K^2$. Act. de Cu^2O sur K^2S^3 . Prépr. et propr. des sels de K, Rb, Cs, Am de l'ac. cuivre-tétrathiohydrique, **4**, 92 (*Biltz, Herms*). — Propr. thermoelectr. des alliages avec Ag, Zn, Sn, Al, Sb, **4**, 96 (*Toutouriac*). — Constit. et propr. des bronzes d'Al, **4**, 152 (*Curry*). — Propr. mécaniques des alliages Cu-Al, **4**, 152 (*Curry, Woods*). — Courbes de f. et propr. des alliages Cu-Si, **4**, 153 (*Rudolf*). — Changement de colorat. des sol. du chlorure, **4**, 199 (*Benrath*). — Act. de CrO^4K^2 sur $CuCl^2$, chromate basique, **4**, 206 (*Græger*). — Cyanure complexe de Mo, dér. ammoniacal, **4**, 207, 208 (*Rosenheim*). — Act. de div. réactifs oxydants sur les sels. Prépr. et propr. du peroxyde, **4**, 212 (*Moser*). — Prépr. et propr. du peroxyde, **4**, 213 (*Muller*). — Courbes de f. des alliages Cu-Te, **4**, 215 (*Chikashigé*). — Alliages Cu-Ni, Cu-Au, **4**, 214, 215 (*Kurnakow, Zemezuzny*). — Alliages Cu-Pt, **4**, 295 (*Dörinckel*). — Sép. de Sb, As, **4**, 287, 288 (*Jannasch, Heimann*). — Azothydrate ammoniacal, **4**, 295 (*Dennis, Isham*). — Grillage et extract. de Cu des pyrites, **4**, 378 (*Millberg*). — Étude des bronzes antiques, **4**, 378 (*Neumann*). — Equil. entre SO^4Cu , SO^4Mn et H^2O , **4**, 392 (*Hollmann*). — Infl. de Cu colloïd. sur la réduct. du nitrobenzène par H, **4**, 393 (*Paal, Gerum*). — Étude spectroscopique des sol. de div. sels, **4**, 411 (*Moore*). — Form. de miroir par act. des hydrazines sur les sol. de CuO , **4**, 429 (*Chattaway*). — Prép. de Cu^2N , **4**, 471 (*Fitzgerald*). — Sels de l'ac. chromicomolybdique, **4**, 473 (*Halh*). — Dos. électrol. en prés. de cyanures, **4**, 558 (*Flanigen*). — Dos. électrol. en prés. de SO^4H^2 avec ca-

thode de Hg et anode rotat.; sép. de Al, 4, 558 (*Kollock, Smith*). — Dos. électrol. avec anode rotat., sép. de Pt, Ag, 4, 558 (*Langness*). — Oxydat.; Oxydat. des alliages Zn-Cu et Sn-Cu, 4, 571 (*Jordis, Rosenhaupt*). — Dos. élect. avec cathode de Sn, 4, 612 (*Sherwood, Alleman*). — Sels complexes de Cu et de thiourée, propr., constit., 4, 665 (*Koklschutter, Brittlebank*). — Electrol. du chlorure avec cathode de Hg et anode rotat. d'Ag, 4, 731 (*Mc Cutcheon, Smith*). — Corrosion électrol. des laitons, 4, 733 (*Lincoln, Klein, Howe*). — Temp. de dissoc. de Cu (NO³)² 5NH³, 4, 746 (*Horn*). — Spectre d'absorpt. des sol. aq. de CuCl² et CuBr² en prés. de CaCl², CaBr² et AlCl³. — Spectre d'absorpt. de CuCl² et CuBr² en sol. méthyl., éthyl. et acétonique, 4, 753 (*Jones, Uhler*). — Dissoc. du sulfate et du chlorure dans le vide cathodique, 4, 756 (*Kraft*). — Act. du persulfate d'Am, 4, 765 (*Turrentino*). — Act. de CaO sur SO⁴Cu, solub. de SO⁴Ca dans les sol. de SO⁴Cu, 4, 768 (*Bell, Taber*). — Dissoc. de CuS en Cu²S et S dans le vide cathodique, 4, 768 (*Damm, Kraft*). — Sulfocyanates de Cu ammoniacaux. Sulfates de Cu ammoniacaux, 4, 770 (*Horn*). — Cryoscopie de Cu²Cl² dans HgCl², 4, 771 (*Beckmann*). — Titrage iodom., 4, 830 (*Gooch, Heath*). — Sensibilité de div. réactions, 4, 831 (*Emich*). — Sensibilité colorimétrique de SO⁴Cu et SO⁴Cu ammoniacal, 4, 831 (*Horn, Blake*). — Intensité de couleur des sels en sol. aq., 4, 834 (*Sidgwick, Tizard*). — Applic. à la prép. des miroirs, 4, 839 (*Chattaway*). — Effets du traitement thermique sur les alliages Cu-Zn, 4, 840 (*Bengough, Hudson*). — Infl. sur la déc. des hydrocarbures par la chaleur, 4, 841 (*Kousnetzof*). — Infl. sur la fermentation, 4, 851 (*Purvis, Wilks*). — Act. de div. amines sur les sels, 4, 855 (*Tchougaf*). — Poids spécif. du fluosilicate, 4, 883 (*Gossner*). — Intensité de color. des comb. ammoniacales, 4, 884 (*Milbauer, Stanek*). — Spectre de flamme, 4, 885, 886 (*Fredenbagen*). — CuS colloïdal, 4, 885 (*Lottermoser*). — Act. de l'émanation du Ra sur les sol. salines, 4, 888 (*Cameron, Ramsay*). — Act. de AsH³ sur les sol. des sels de Cu, 4, 892 (*Reckleben, Lockermann, Eckardt*). — Propr. du nitrile, 4, 900 (*Ray*). — Prép. et propr. du telluro-cuprate de K, 4, 953, 954 (*Brauner, Kuz-*

ma). — Prép. de div. sels colloïdaux, 4, 962 (*Veimarn*). — Comb. de CuCl, CuBr, CuI avec div. phosphites trialcovyliques, 4, 973 (*Arbousof*). — Rôle dans la réduct. de l'ac. oléique, 4, 987 (*Fokine*). — Dos. colorim. de Fe dans les alliages de Cu, 4, 1018 (*Gregory*). — Pptn par (SO⁴)²Ti² (exp. de cours), 4, 1036 (*Knocht*). — Sulfates basiques. — Act. de CaO sur le sulfate (bouillie bordelaise), 4, 1037 (*Pickering*). — Grillage des pyrites renfermant Cu et transf. en sulfate, 4, 1103 (*Richard*). — Abaisss^t moléc. et conduct. élect. des sol. du chlorure et du nitrate, 4, 1106 (*Jones, Pearce*). — Corrosion électrol. des alliages Cu-Al, 4, 1107 (*Rowland*). — Anal. électrol. et dépôt galvanique, 4, 1110 (*Bancroft*). — Conditions d'existence des sulfates hydratés à 25°, 4, 1116 (*Bell, Taber*). — Sép. électrol. de Ag, 4, 1167 (*Gillett*). — Dos. électrol. de petites qqtés, 4, 1167 (*Free*). — F. é. m. des alliages Zn-Cu, Sn-Cu, Cd-Cu, Te-Cu, 4, 1173, 1174 (*Pouchine*). — Chromate, chromate pyridique, 4, 1183, 1184 (*Briggs*). — Act. des amines sur l'hydrate cuprique, 4, 1188 (*Tchougaf*). — Alliages Bi-Cu, 4, 1195 (*Jérionim*). — Constit. des sels basiques, 4, 1304, 1305 (*Werner*). — Exist. dans les huîtres, 4, 1332 (*Willard*). — Infl. de Cu colloïd. sur l'act. de la pepsine sur l'édésine, 4, 1377 (*Pincussohn*). — Déterm. de S dans les pyrites, 4, 1381 (*Parr*). — Dos. iodom., 4, 1383 (*Moser*). — Dos. volum., 4, 1383 (*Jamieson, Levy, Wells*). — Dos. dans les sels org., 4, 1384 (*Rindl, Simonis*). — Tens. de dissoc. du sulfate. Sulfate basique, 4, 1393 (*Wœhler, Pludemann*). — Sulfate triple de K, 4, 1398 (*d'Ans*). — Act. sur NO²H, 4, 1400 (*Stansbie*). — Rôle du chimiste dans les industries du Cu et de ses alliages, 4, 1459 (*Lewis*). — Sels complexes avec la succinimide et les métaux alcalins, 4, 1480, 1481 (*Tchougaf*). — Prés. dans les fumées de fonderie, 4, 1534 (*Swain, Harkins*).
 CUMÈNE. Cond. avec l'ac. benzilique, 4, 867 (*Bistrzycki, Mauro*).
 CUMIDINE. Transf. en thiourée par CS² et H²O², 4, 315, 316 (*v. Braun, Beschke*).
 p-CUMIDINE. Dér. n-diméthylé, picrate, bromométhylate. Dér. n-méthylé, picrate, dér. benzoylé, 4, 1494 (*Sachs, Weigert*).
 CUMINILE. Réduct. par SnCl², 4, 447 (*Apitzsch*).

CUMINIQUE (Ald.). Réact. color. avec l'huile de Sésame et HCl, **3**, 990. — Réact. color. avec div. phénols et comp. cycliques, **3**, 1038 (*Fleig*). — Cond. avec la quinacétophénone, le péonol, la gallacétophénone, l'acétyl-2-naphthol-1, **4**, 504, 505 (*Kostaneckii*). — Form. de l'acétal amyl. par act. du nitrite d'amyle sur l'azine, **4**, 692 (*Frasen, Zimmermann*). — Cond. avec div. éth. bromés et Mg, **4**, 854 (*Tschner, Reformatsky*). — Cond. avec l'ac. benzène-azo-1-phénylhydrazine- β -sulfonique, **4**, 1615 (*Troeger, Berlin, Franke*).

CUMINOÏNE. Act. de SnCl_4 , **4**, 417 (*Apitzsch*).

p-CUMULCYANAMIDE (MÉTHYL-). Prép., propr., **4**, 1494 (*Sachs, Weigert*).

CURCUMA (HUILE DE). Act. de NaOH, **4**, 1153 (*Rupe*).

CURCUMINE S. Toxicité, **4**, 624 (*Meyer*).

CUTINE. Déterm. dans les fibres, **4**, 1521 (*Königs*). — Sép. de cellulose et lignine, **4**, 1531 (*Matthes, Streitberger*).

CYANACÉTIQUE (Ac.). Cond. de l'éth. sodé avec l'éth. β -isopropylacrylique, **3**, 295. — Cond. de l'éth. sodé avec l'éth. diméthyl-3,3-bromo- β -valérique, **3**, 298 (*Blanc*). — Cond. avec le xanthidrol, **3**, 1077 (*Fosse*). — Nitrat. de l'éth., **4**, 119 (*Steinkopf, Bohrmann*). — Coeff. de frottement interne des éth. méthyl. et éthyl., solub. de $\text{C}^2\text{H}_5\text{NI}$ et conduct. élect. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Sel de Gl, **4**, 1115 (*Glassmann*). — Cond. de l'éth. avec la thiorée **4**, 1650 (*Traube, Winterj.*). — (Isonitroso-) (Ac.). Form. par act. de NH_4OCl sur l'ac. dioxylartrique, **3**, 32 (*Wahl*).

CYANACÉTIQUE (ACÉTYL-) (Eth). Prod. d'add avec la ψ -éthyl-thiorée, **4**, 823 (*Wheeler*).

CYANAMIDE. Form. du dér. calcique par act. de N sur CaC_2 ; infl. de div. facteurs, **4**, 238 (*Rudolf*). — Form. du sel de Ba par act. de N sur $\text{CO}^2\text{Ba} + \text{C}$. Infl. de BaCl_2 , **4**, 909 (*Kühling, Berkhöld*). — Form. du dér. calcique par act. de N sur CaC_2 en prés. de CaCl_2 , **4**, 1396 (*Fischer, Ringe*).

CYANHYDRIQUE (Ac.). Form. par hydrol. de la sambunigrine, de la prulaurasine, de l'amygdonitrile-glucoside, **3**, 222 (*Bourquelot, Hérissey*). — Fixat. sur les cétones β -chloréthylées et vinylées, **3**, 283, 284 (*Maire*). — Act. de CNK sur les sulfates, sulfovinates et iodures alcool., **3**, 524 (*Auger*). — Synth. à part. des éléments, **3**, 1176, 1177 (*Woltereck*). — Cond. de chlorh. avec l'hydroqui-

none diméthyl., **4**, 9 (*Kauffmann, Burr*). — Non solub. de CO, **4**, 119 (*Steinkopf, Bohrmann*). — Cond. avec l'acétone et l'aniline, **4**, 132 (*Mulder*). — Prép. et propr. du cyanure de Pt-tétraméthylammonium, **4**, 158 (*Milbauer*). — Cond. de CNK avec l'ald. formique et la cyclohexylamine, **4**, 169 (*Zelinsky, Arzibachoff*). — Cond. de CNK avec la cyclohexanedione-1,4 et NH_4Cl , **4**, 170. — Cond. de CNK avec l'acétonylacétone et NH_4Cl , **4**, 182 (*Zelinsky, Schlesinger*). — Cyanures complexes de Mo et K, Zn, Cd, Ni, Co, Cu, Ag, Tl. dér. ammoniacaux des cyanures complexes de Cu, Cd, Ni, Co, **4**, 207, 208 (*Rosonheim*). — Form. par déc. de la mélamine, **4**, 361 (*Fuerth*). — Ebulliosc. du sel le Hg dans la pyridine, **4**, 401 (*Walden, Centnerzwer*). — Act. de KCN sur $\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^+$, **4**, 728, 729 (*Gutmann*). — Cryoscop. et cond. élect. des sol. aq. de $\text{CNAg} + \text{CNK}$, **4**, 740, (*Parsons*). — Cond. avec l'éth. lévulique et les p-chloro, bromo et iodoanilines, l'éth. p-aminobenzoiïque, **4**, 874 (*Weber*). — Applic. du sel de Hg à la prép. de HgS colloïdal, **4**, 885 (*Lottermoser*). — Form. du sel de Ba par act. de N sur $\text{CO}^2\text{Ba} + \text{C}$. Infl. de BaCl_2 , **4**, 909 (*Kühling, Berkhöld*). — Act. de H^2O^2 sur le sel de K, **4**, 910 (*Masson*). — Cond. avec l'isocyanate de phényle, **4**, 1164 (*Dieckmann, Kammerer*). — Act. sur les aldéhydes d'Am, **4**, 1209 (*Stadnikoff*). — Act. sur l'aldéhyde d'Am, **4**, 1403 (*Ciamician, Silber*). — Act. sur les peroxydases, **4**, 1527 (*Bach*). — Dos. dans les plantes à glucosides cyanogénétiques, **4**, 1571 (*Henry, Auld*). — Récupérat. des comp. cyanés de la dist. de la houille. Transf. de NH_4CN en ferroc., **3**, 1596, 1597 (*Grossmann*). — Constit. de l'oxycyanure de Hg, **4**, 1608 (*Rupp, Pieverling*). — Propr. des sol. d'oxycyanure de Hg, **4**, 1609 (*Holdermann*). — Act. sur l'aldéhyde d'Am à la lumière, **4**, 1610 (*Ciamician, Silber*).

CYANIQUE (ISO-) (Ac.). Act. de l'éth. phényl. sur les alcools et les phénols en prés. d'une trace de Na, **3**, 185. — Cond. de l'éth. menthylique avec div. ac. aminés, **3**, 567 (*Vallee*). — Form. de l'éth. phényl. par act. de la chaleur sur les dichloroxanilates de méthyle et d'éthyle, **4**, 122 (*Lander*). — Act. de l'éth. phényl. sur la méthylphényltriazone, **4**, 583 (*Dimroth, Eble, Grubh*). — Cond. de l'éth. phényl. avec la phényltriazone, **4**, 608 (*Dimroth*). —

- Form. du sel de K par act. de H^+O^+ sur CNK, **4**, 910 (*Masson*). — Cond. de l'éth. phényl. avec CNH, **4**, 1164 (*Dieckmann, Kammerer*).
- CYANODIAMIDINE (Di-). Applic. à la rech. et au dosage de Ni, **3**, 15, 57, 58 (*Grossmann, Schück*).
- CYANOGENE. Réfract. et dispers. moléc. Relat. avec la constit., **4**, 651 (*Brühl*).
- CYANOGENE (Chlorure). Cond. avec l'hydrazine, avec NO^+Ag , **4**, 579 (*Finger*). — Isomérisé, **4**, 1555, 1556 (*Lidof*).
- CYANOGENE (Iodure). Comb. avec la triméthylstibine, **4**, 1406 (*Hantzsch, Hibbert*).
- CYANURIQUE (Ac.). Form. de l'hydrazide par act. de CNCl sur l'hydrazine; propr., azide, **4**, 579 (*Finger*). — Form. par act. de l'urée sur la diphenylurée, **4**, 1063 (*Schiff*).
- CYCLOBUTANE. Prép. à part. du cyclobutène; propr., transf. en butane, **4**, 803 (*Willstaetter, Bruce*). — (Amino-). Prép., propr., uréthane, transf. en cyclobutanol, **4**, 1626 (*Zelinsky, Gutt*). — (Bromo-1.1-). (Di-). Prép. à part. du bromocyclobutène, propr., **4**, 804 (*Willstaetter, Bruce*). — (Bromo-1.1.2.2.3.4-). (Hexa-). Prép., propr., **4**, 804 (*Willstaetter, Bruce*). — (Bromo-1.1.2.2.3-). (Penta-). Prép., propr., **4**, 804 (*Willstaetter, Bruce*). — (Bromo-1.1.2.2-). (Tetra-). Prép., propr., **4**, 804 (*Willstaetter, Bruce*). — (Bromo-1.1.2-). (Tri-). Prép., propr., **4**, 804 (*Willstaetter, Bruce*).
- CYCLOBUTANE-CARBONIQUE (Ac.). Electrol. du sel de K. Act. de l sur le sel d'Ag, éth. du cyclobutanol, propr., **4**, 266 (*Demjanow, Dojarenko*). — Réduct. de l'éth., **4**, 1324 (*Demjanow*).
- CYCLOBUTANE-DICARBONIQUE-1.1. Prép., propr., éth., **4**, 1626 (*Zelinsky, Gutt*).
- CYCLOBUTANOL. Prép. à part. de l'éth. cyclobutane-carbonique, propr., phényluréthane, **4**, 266 (*Demjanow, Dojarenko*). — Form. par act. de NO^+H sur la cyclopropylméthylamine, **4**, 802, 803 (*Demjanow*). — Prép. à part. de l'aminocyclobutane. Propr., oxydat., **4**, 1626 (*Zelinsky, Gutt*).
- CYCLOBUTANONE. Form. à part. du cyclobutanol, semicarbazone, **4**, 813, 1325 (*Demjanow*); **4**, 1626 (*Zelinsky, Gutt*).
- CYCLOBUTENE. Prép. à part. de l'hydrate de cyclobutyltriméthylammonium. Propr., dibromure, dichlorure, diiodure, dér. dibromé 1.2, hydrogénat., **4**, 803, 804 (*Willstaetter, Bruce*). — Ident. avec le bicyclobutane, **4**, 1627 (*Zelinsky, Gutt*).
- CYCLOBUTÈNE (PHÉNYL-DI-). Form. à part. de l'ac. cinnaménylmalonique, propr., **4**, 229 (*Deber*).
- CYCLOBUTÈNE-3-OL-4-ONE-2 (MÉTHYL-1.3-). (Di-). Form. à part. de l'ac. carbonique-3 corresp., **4**, 168 (*Schröter, Stassen*).
- CYCLOBUTÈNE-3-OL-4-ONE-2-CARBONIQUE-1 (MÉTHYL-1.3-). (Di-). (Ac.). Form. de l'éth. par act. de SO^+H^+ conc. sur l'éth. diméthyl-2-4-acéto-ne-dicarbonique. Propr., hydrol., **4**, 168 (*Schröter, Stassen*).
- CYCLOBUTYLAMINE. Phosphate, transf. en butadiène, **4**, 803 (*Willstaetter, Bruce*). — Act. de NO^+H , **4**, 1325 (*Demjanow*).
- CYCLOBUTYLAMMONIUM (MÉTHYL-). (Tri-). Transf. de l'hydrate en cyclobutène, **4**, 803 (*Willstaetter, Bruce*).
- CYCLOBUTYLCARBINOL. Prép. à part. de l'ac. cyclobutane-carb.; propr., bromure, transf. en cyclopentane, **4**, 1324, 1325 (*Demjanow*).
- CYCLOBUTYLMÉTHYLAMINE. Act. de NO^+H , **4**, 802 (*Demjanow*).
- CYCLOGLAPHARIQUE (Ac.). Propr. des sels de K, Ba, Ca, Cu, Hg, Pb, Fe, **4**, 595 (*Kunz-Krause, Richter*).
- CYCLOHEPTANE (PROPYL-). Prép., propr., **4**, 999 (*Zelinsky*).
- CYCLOHEPTANE-CARBONIQUE (Ald.). Prép., propr., semicarb., oxime, **4**, 1565 (*Zelinsky*).
- CYCLOHEPTANOL (PROPYL-1-). Réduct. de l'iodure corresp., **4**, 999 (*Zelinsky*).
- CYCLOHEPTANONE. Prép. à part. de l'anh. subérique, **3**, 778, 780 (*Blanc*). — Form. à part. de la cyclohexanone, transf. en cyclo-octanone, **4**, 1080 (*Wallach*). — Cond. avec $IMg \equiv CMgI$, **4**, 1204 (*Iotsitch*).
- CYCLOHEPTYLACÉTIQUE (Ac.). Prép., propr., sel d'Ag, amide, **4**, 1078 (*Wallach*).
- CYCLOHEPTYLMÉTHYLAMINE. Prép., propr., urée, iodométh., **4**, 1078, 1079 (*Wallach*).
- CYCLOHEXADIÈNE-2.5 (ÉTHÉNYL-1-DIMÉTHYL-4.4-). Prép. et propr. du dér. ω , -dichloré, transf. en p-dichlorisopropyltoluène, **4**, 1074 (*Auwers, Hessenland*).
- CYCLOHEXADIÈNE-2.5 (ÉTHÉNYL-1-TRIMÉTHYL-2.4.4-). Form. et propr. du dér. ω , -dichloré, transf. en p- β -dichlorisopropyl-m-xylène, **4**, 1074 (*Auwers, Kockritz*).
- CYCLOHEXADIÈNE-2.6 (ÉTHYL-1.3-). (Di-). Prép. par cond. de $C^+H^+MgI^+$ avec l'éthyl-3-cyclohexène-2-one-1. Propr., **3**, 420 (*Blaise, Maire*).
- CYCLOHEXADIÈNE-2.5 (MÉTHYLÈNE-1-

- DIMÉTHYL-4.4-). Prép. et propr. du dér. ω -dichloré, transf. en dichloréthyl-4-toluène, **4**, 1073 (Auwers, Hessenland).
- CYCLOHEXADIÈNE-2.5 (MÉTHYLÈNE-1-TÉTRAMÉTHYL-2.4.4.5-). Form. et propr. du dér. ω -dichloré, **4**, 1075 (Auwers, Kockritz).
- CYCLOHEXADIÈNE-2.5 (MÉTHYLÈNE-1-TRIMÉTHYL-2.4.4-). Prép. et propr. du dér. ω -dichloré, transf. en *p*-3-dichloréthyl-*m*-xylène, **4**, 1074 (Auwers, Kockritz).
- CYCLOHEXADIÈNE-1.5 (PHÉNYL-1.3.5-) (TRI-). Form. par cond. de C^6H^5MgBr avec la diphenylcyclohexénone; propr., oxydat., **4**, 800 (Kohler, Dover).
- CYCLOHEXADIÈNE-2.6 (PHÉNYL-1-ÉTHYL-3-). Prép. par cond. de C^6H^5MgBr avec l'éthyl-3-cyclohexène-2-one-1, propr., **3**, 421 (Blaise, Maire).
- CYCLOHEXADIÈNE-DIONE. Form. du dér. pentachloré par chlorurat. de la pyrocatechine. Propr., **4**, 784 (Jackson, Mc Laurin).
- CYCLOHEXADIÈNE-2.5-OL-1 (ÉTHYL-1-TRIMÉTHYL-2.4.4-). Prép. et propr. du dér. ω -dichloré, déshydrat., **4**, 1074 (Auwers, Hessenland).
- CYCLOHEXADIÈNE-2.5-OL-1 (ÉTHYL-1-TRIMÉTHYL-3.4.4-). Prép. et propr. du dér. ω -dichloré, **4**, 1075 (Auwers, Kockritz).
- CYCLOHEXADIÈNE-2.5-OL-1 (MÉTHYL-1.2.4.4.5-) (PENTA-). Prép. et propr. du dér. ω -dichloré, **4**, 1075 (Auwers, Kockritz).
- CYCLOHEXADIÈNE-2.5-OL-1 (MÉTHYL-1.4.4-) (TÉTRA-). Prép. et propr. du dér. ω -dichloré, déshydrat., **4**, 1074 (Auwers, Kockritz).
- CYCLOHEXADIÈNE-2.5-OL-1 (MÉTHYL-1.3.4.4-) (TÉTRA-). Prép. et propr. du dér. ω -dichloré, **4**, 1075 (Auwers, Kockritz).
- CYCLOHEXADIÈNE-2.5-OL-1 (MÉTHYL-1.4.4-) (TRI-). Prép. du dér. ω -dichloré à part. de la cétone corresp., propr., déshydrat., **4**, 1072, 1073 (Auwers, Hessenland).
- CYCLOHEXADIÈNE-2.5-ONE-1 (MÉTHYL-4.4-) (DI-). Prép. du dér. ω -dichloré par act. de $CHCl_3$ et $NaOH$ sur le *p*-crésol. Cond. avec CH^3MgI , C^6H^5MgI . Oxydat., **4**, 1072, 1073, 1074 (Auwers, Hessenland).
- CYCLOHEXADIÈNE-2.5-ONE-1 (MÉTHYL-2.4.4-) (TRI-). Cond. du dér. ω -dichloré avec CH^3MgI et C^6H^5MgI , **4**, 1074 (Auwers, Kockritz).
- CYCLOHEXANE. Form. par réduct. catalyt. sous pression du benzène, **4**, 846 (Ipatief). — Act. de Mg sur les dér. halogénés, **4**, 870 (Hell, Schaal).
- (Bromo-). Prép., cond. du dér. N_2 avec CO_2 , **3**, 958 (Wahl, Meyer).
- (Chloro-). Cond. avec la méthylcyclohexanone et Mg , **3**, 567 (Mailhe).
- (Iodo-). Cond. du dér. Mg avec l'ald. acétique, **4**, 849 (Hell, Schaal).
- (Oxy-1.2.3-) (TRI-). Form. par hydrogénat. catalyt. du pyrogallol. Propr., **3**, 568, 802 (Sabatier, Mailhe).
- CYCLOHEXANE (BUTYL-). Form. par hydrogénat. catalyt. de la benzoyl-acétone, **3**, 83 (Sabatier, Mailhe).
- CYCLOHEXANE (MÉTHYL-). Cond. du dér. chloré-2 avec l'ald. acétique et Mg , **3**, 568 (Murat). — Prép. du dér. chloré-3 et cond. du dér. Mg avec SO_2 , **4**, 21 (Borsche, Lange). — Form. par réduct. catalyt. sous pression de l'ald. benzoïque et de l'alc. benzyl., **4**, 846 (Ipatief).
- CYCLOHEXANE (MÉTHYLÈNE-). Prép., propr., **4**, 999. — Prép. à part. du méthylcyclohexylcarbinol et à part. de l'ac. cyclohexylidène-acétique. Propr., isomérisie, **4**, 1560. — Form. à part. du carbure isom., dibromure, **4**, 1561 (Zélinisky, Goutta). — Prép., propr., constil., dibromure, nitrosochlorure; isomérisat. en méthylcyclohexène-1.2, **4**, 1637 (Favorsky, Borgmann).
- CYCLOHEXANE (PHÉNYL-). Nitrat., dér. nitré, aminé, **4**, 1562 (Koursanof).
- CYCLOHEXANE (PHÉNYL-) (DI-). Form. par act. de HCl et $AlCl_3$ sur le benzène, **3**, 1051 (Gustavson).
- CYCLOHEXANE (PHÉNYL-DI-) (DI-). Form. à part. de l'ac. cinnaménylmalonique, **4**, 229 (Dabner).
- CYCLOHEXANE (PHÉNYL-1-MÉTHYL-3-). Prép., propr., **4**, 1564 (Koursanof).
- CYCLOHEXANE (*m*-TOLYL-). Prép., propr., dér. sulfoné, **4**, 1563 (Koursanof).
- CYCLOHEXANE (*p*-TOLYL-). Prép., propr. dér. sulfoné, **4**, 1563 (Koursanof).
- CYCLOHEXANE-ACÉTIQUE (ALD-). Prép., propr., semicarb., oxime, **4**, 155 (Zélinisky).
- CYCLOHEXANE-CARBONIQUE (AC-). Prép. cond. des éth. avec l'éth. acétique, **3**, 958, 959, 961 (Wahl, Meyer). — Cond. de l'éth. avec l'éth. acétique, **4**, 169 (Zélinisky, Schwedoff). — Distillat. du sel de Ba avec l'acétate de Ba . Cond. de l'éth. avec CH^3MgI , **4**, 849, 870 (Hell, Schaal). — Prép. du dér. α -aminé, **4**, 940 (Zélinisky, Stadnikof).
- (Hydrazo-1.4-) (AC-). Form. du nitrile par cond. de la cyclohexanone avec N^3H^4 et CNH . Propr., **4**, 100 (Zélinisky, Stadnikof).

CYCLOHEXANE - CARBONIQUE (Ald.). Prép. par oxydat. du cyclohexylcarbinol. Propr., semicarb., oxime. Polym., cond. avec la diméthylaniline, **4**, 169 (*Zélinisky, Goutta*). — Transf. en ac. cyclohexylamino acétique, **4**, 930 (*Zélinisky, Stadnikof*). — Tripolymère. Propr., **4**, 1561 (*Zélinisky*). — Form. à part. du cyclohexyglycol, **4**, 1627 (*Favorsky Borgmann*).

CYCLOHEXANE-CARBONIQUE (MÉTHYL-1-) (Ac.). Prép., propr., amide, **4**, 999 (*Zélinisky, Goutta*).

CYCLOHEXANE-CARBONIQUE (MÉTHYL-3-) (Ac.). Prép. du dér. α -aminé, **4**, 989, 990 (*Zélinisky, Stadnikof*). — Prép. et propr. du dér. oxy-1, nitrile, amide, **4**, 1628 (*Markovnikov, Smirnof*).

CYCLOHEXANE-DICARBONIQUE-1.4 (Ac.). Prép. du dér. diaminé-1.4 par cond. de la cyclohexanedione-1.4 avec NH_4Cl et CNK . Propr., nitrile, sulfate, **4**, 170, 1510. — Prép. du dér. dihydroxylé-1.4 par cond. de la cyclohexane-dione avec CNH . Propr., dinitrile, **4**, 170, 171, 1510 (*Zélinisky, Schlésinger*).

CYCLOHEXANE-DIONE-1.4. Cond. avec CNK et NH_4Cl , **4**, 170, 1509. — Cond. avec CNH , **4**, 170, 171, 1510 (*Zélinisky, Schlésinger*).

CYCLOHEXANE-DIONE-1.4-DICARBONIQUE-2.5 (Ac.). Form. de l'éth. par act. de l'éth. acétylacétique sodé sur l'éth. acétylacétique γ -bromé, **4**, 997 (*Tréphilief*).

CYCLOHEXANE-SULFINIQUE (MÉTHYL-3-) (Ac.). Prép. par cond. de SO^2 avec le méthyl-chlorocyclohexane-Mg. Oxydat., **4**, 21 (*Borsche, Lange*).

CYCLOHEXANE-SULFONIQUE (MÉTHYL-3-) (Ac.). Prép. à part. de l'ac. sulfinique corresp., propr., sel de K, sulfochlorure, réduct., **4**, 21, 22 (*Borsche, Lange*).

CYCLOHEXANE-TRIONE-1.2.4-OL-5. Prép. par cond. de l'acétylméthylcarbinol avec l'éth. oxalique. Propr., **4**, 577 (*Diels, Stern*).

CYCLOHEXANOL. Form. par hydrogénat. catalyt. de l'hydroquinone, **3**, 83 (*Sabattier, Mailhe*). — Dshydrat. catalyt. en prés. d'argile, **3**, 119. — Dshydrogénat. catalyt., **3**, 123 (*Bouveault*). — Transf. en ac. adipique par oxydat., **3**, 138 (*Bouveault, Locquin*). — Transf. en bromure, **3**, 958 (*Wahl, Meyer*). — Form. par réduct. catalyt. sous pression du phénol, **4**, 846. — Transf. en cyclohexène par act. de la chaleur sous pression en prés. de Al^3O^2 , **4**, 847 (*Ipatiew*). — Transf. en ac. adipique par oxydat., **4**, 986 (*Zélinisky*). —

Form. à part. de la cyclopentylméthylamine, **4**, 1080 (*Wallach*).

CYCLOHEXANOL (ACÉTÉNYL-1-ISOPROPYL-6-MÉTHYL-3-). Prép. par cond. de l'acétylène-mono-Mg avec la menthone. Propr., **4**, 982 (*Iotsitch*).

CYCLOHEXANOL (ACÉTÉNYL-1-MÉTHYL-3-). Prép. par cond. de l'acétylène mono-Mg avec la méthylcyclohexanone. Propr., **4**, 982 (*Iotsitch*).

CYCLOHEXANOL (ISOBUTÉNYL-3-DIMÉTHYL-5.5-). Prép., propr., oxydat., **4**, 1631 (*Knœvenagel, Schwartz*).

CYCLOHEXANOL (MÉTHYL-1-). Dshydrat. Cond. du chlorure-Mg avec CO^2 , **4**, 999 (*Zélinisky, Goutta*).

CYCLOHEXANOL (MÉTHYL-2-). Dshydrat., **4**, 999 (*Zélinisky, Goutta*).

CYCLOHEXANOL (MÉTHYL-3-). Transf. en méthylchlorocyclohexane, **4**, 21 (*Borsche, Lange*). — Cond. du chlorure avec Mg et $(\text{CH}^3\text{O})^2$, **4**, 1561 (*Zélinisky, Goutta*). — Eth. phtalique ac., **4**, 1629 (*Tchokhovitch*).

CYCLOHEXANOL (MÉTHYL-3.3-) (Di-). Prép. à part. de la cétone corresp., **3**, 785 (*Blanc*).

CYCLOHEXANOL (PHÉNYL-1-). Propr., **4**, 1562 (*Koursanof*).

CYCLOHEXANOL-1-ACÉTIQUE-1 (Ac.). Dshydrat., **4**, 1077 (*Wallach*).

CYCLOHEXANOL-1-ACÉTIQUE-1 (MÉTHYL-4-) (Ac.). Dshydrat., **4**, 1079 (*Evans*).

CYCLOHEXANONE-3-ONE-1-DICARBONIQUE-4.6 (MÉTHYL-3-) (Ac.). Transf. en méthyl-3-cyclohexène-2-one-1, **4**, 453 (*Rabe*).

CYCLOHEXANONE. Prép. par dshydrogénat. catalyt. du cyclohexanol, **3**, 123 (*Bouveault*). — Prép. à part. de l'enh. pimélique, **3**, 778, 780 (*Blanc*). — Cond. avec l'éth. oxalique, **4**, 705 (*Kotz, Michels*). — Form. par réduct. catal. sous pression du phénol, **4**, 846 (*Ipatief*). — Transf. en cycloheptanone, **4**, 1080 (*Wallach*). — Cond. avec $\text{IMgC}\equiv\text{CMgI}$, **4**, 1204 (*Iotsitch*).

CYCLOHEXANONE (BENZHYDRYL-6-BENZYLIDÈNE-2-MÉTHYL-1-). Form. de 2 isom. par act. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ sur la dibenzylidène-méthylcyclohexanone, propr., act. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, **4**, 798 (*Kohler*).

CYCLOHEXANONE (BENZHYDRYL-2.6-MÉTHYL-4-) (Di-). Form. de 2 isom. par act. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ sur la benzhydryl-benzylméthylcyclohexanone, propr., **4**, 799 (*Kohler*).

CYCLOHEXANONE (BENZYLIDÈNE-2.6-MÉTHYL-3-) (Di-). Cond. avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, **4**, 798 (*Kohler*).

CYCLOHEXANONE (ISOBUTÉNYL-3-DIMÉTHYL-5.5-). Prép., propr., dshydrat., **4**, 1631 (*Knœvenagel, Schwartz*).

- CYCLOHEXANONE (ISOPROPYL-2-). Synth. propr., semicarb., 4, 705 (*Kotz, Michels*).
- CYCLOHEXANONE (ISOPROPYL-4-). Prép. du dér. bromé-1', 4, 938 (*Perkin, Simonsen*).
- CYCLOHEXANONE (ISOPROPYLIDÈNE-4-). Prép., propr., semicarb., 4, 938 (*Perkin, Simonsen*).
- CYCLOHEXANONE (ISOPROPYL-6-MÉTHYL-2-). Synth., propr., 4, 706 (*Kotz, Michels*).
- CYCLOHEXANONE (MÉTHYL-2-). Cond. avec le chlorure de benzyle et avec C^2H^4MgCl , 3, 232. — Cond. avec le chlorocyclohexane et Mg , 3, 567 (*Murat*).
- CYCLOHEXANONE (MÉTHYL-3-). Prés. dans l'essence d'américan penny royal, 4, 175 (*Barrowcliff*). — Cond. avec l'acétylène mono- Mg , 4, 982 (*Iotsitch*). — Act. de CNK . Prép. et propr. de la cyanhydrine, 4, 1628 (*Markownikoff, Smirnof*).
- CYCLOHEXANONE (MÉTHYL-3.3-). (Di-). Prép. à part. de l'anh. triméthylpimélique. Propr., semicarb., dér. benzylidénique, réduct., 3, 784, 785 (*Blanc*). — Prép. et propr. du dér. iminé-5-oximiné-6, sel de K , oxime, 4, 936, 937 (*Haas*).
- CYCLOHEXANONE (MÉTHYL-3.3.6-). (Tri-). Prép. à part. de l'anh. triméthylpimélique. Propr., 3, 785, 786 (*Blanc*).
- CYCLOHEXANONE (PHÉNYL-3.5-ÉTHYL-3-). (Di-). Form. par cond. de C^2H^4MgBr avec la diphenylcyclohexanone, propr., 4, 800 (*Köhler, Dover*).
- CYCLOHEXANONE-ACÉTIQUE (MÉTHYL-5-). (Ac.). Prép., propr., semicarb., hydrol., 4, 708 (*Kotz, Kayser*).
- CYCLOHEXANONE-ACÉTIQUE-2-CARBONIQUE-2 (MÉTHYL-5-). (Ac.). Prép. et propr., de l'éth., semicarb., 4, 708 (*Kotz, Schuler*).
- CYCLOHEXANONE-CARBONIQUE-2 (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. éthyl., 4, 705 (*Kotz, Michels*).
- CYCLOHEXANONE-CARBONIQUE-2 (ISOPROPYL-2-). (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. éthyl., semicarb., transf. en isopropylcyclohexanone, 4, 705 (*Kotz, Michels*).
- CYCLOHEXANONE-CARBONIQUE-2 (ISOPROPYL-4-). (Ac.). Prép. de l'éth. bromé-1', 4, 938 (*Perkin, Simonsen*).
- CYCLOHEXANONE-CARBONIQUE-2 (ISOPROPYLIDÈNE-4-). (Ac.). Prép. de l'éth. à part. de l'éth. isopropylidène-4-pimélique; propr., add. de HBr , transf. en isopropylidène-cyclohexanone, 4, 938 (*Perkin, Simonsen*).
- CYCLOHEXANONE-CARBONIQUE-2 (MÉTHYL-2-). (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. éthyl., semicarb., cond. avec l'éth. oxalique 4, 705, 706 (*Kotz, Michels*).
- CYCLOHEXANONE-CARBONIQUE-3 (MÉTHYL-3-). (Ac.). Cond. de l'éth. soit avec l'éth. chloroformique, 4, 707 (*Kotz, Hartzer*).
- CYCLOHEXANONE-DICARBONIQUE-2-2 (ISOPROPYL-6-MÉTHYL-2-). (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. éthyl., transf. en mentionne, 4, 706 (*Kotz, Michels*).
- CYCLOHEXANONE-DICARBONIQUE-2-2 (MÉTHYL-5-). (Ac.). Prép. et propr. de l'éth.; cond. avec la phénylhydrazine, act. de CO^2 , 4, 707 (*Kotz, Hartzer*).
- CYCLOHEXANONE-DICARBONIQUE-2-2 (MÉTHYL-2-). (Ac.). Prép. de l'éth. par cond. du méthylcyclohexanone-carbonate avec l'oxalate d'éthyle; propr. cond. avec C^2H^4I , 4, 706 (*Kotz, Michels*).
- CYCLOHEXANONE-OXALIQUE-2 (Ac.). Prép. et propr., éth. éthyl., 4, 705 (*Kotz, Michels*).
- CYCLOHEXÈNE. Form. par act. de l'alcal. sous pression sur le cyclohexanol en prés. de Al^3O^2 , 4, 847 (*Patteu*). — Form. par act. de Mg sur les dér. halogénés du cyclohexane, 4, 870 (*Hell, Schall*).
- CYCLOHEXÈNE-1 (BENZYL-1-MÉTHYL-2-). Form. par cond. du chlorure de benzyle avec la méthylcyclohexanone, Propr., 3, 232 (*Murat*).
- CYCLOHEXÈNE (ISOBUTÉNYL-DIMÉTHYL-3-). Prép., propr., 4, 1631 (*Knoevenagel, Schwartz*).
- CYCLOHEXÈNE-1 (MÉTHYL-1-). Dimerure, comb. avec SO^2Hg , 3, 567 (*Murat*). — Prép., propr., 4, 939. — Form. à part. de l'ac. cyclohexylidène-acétique, propr., 4, 1560 (*Zélinisky, Goutta*).
- CYCLOHEXÈNE-1 (MÉTHYL-2-). Form. à part. du méthylène-cyclohexane, 4, 1627, 1628 (*Favorsky, Borgmann*).
- CYCLOHEXÈNE-2 (ou 3-). (MÉTHYL-1.3-). (Di-). Oxydat., 4, 1561 (*Zélinisky*).
- CYCLOHEXÈNE-2 (PHÉNYL-3.5-ÉTHYL-3-). (Di-). Form. par cond. de C^2H^4MgBr avec la diphenylcyclohexanone, propr., oxydat., 4, 800 (*Köhler, Dover*).
- CYCLOHEXÈNE-1 (PHÉNYL-1-MÉTHYL-2-). Form. par cond. de C^2H^4MgCl avec la méthylcyclohexanone, propr., 3, 232 (*Murat*).
- CYCLOHEXÈNE-1-ACÉTIQUE-1 (Ac.). Prép., propr., 4, 1077, 1078 (*Walach*).
- CYCLOHEXÈNE-2-OL-1 (PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-3.5-). Prép., propr., 4, 78 (*Köhler*).
- CYCLOHEXÈNE-1-OL-1 (PHÉNYL-ÉTHYL-3-). (Di-). Prép. et propr. de peroxyde, 4, 800 (*Köhler, Dover*).

- CYCLOHÉXÈNE-2-OL-4-ONE-1.5** (MÉTHYL-2.4-) (Di-). Form. de la dioxime à part. de l'oxime de l'hydroxylamino-5-diméthyl-2-4-cyclohexène-2-ol-4-one-1; propr., dér. benzoylé, nitrosamine corresp., **4**, 587, 588 (*Bamberger, Rudolf*). — Form. de la bis-phénylhydrazone par act. de la phénylhydrazine sur le diméthyl-2-4-quinol. Propr., oxydat. déshydrat., **4**, 589, 590 (*Bamberger, Reber*).
- CYCLOHÉXÈNE-2-OL-4-ONE-1** (MÉTHYL-2.4-) (Di-). Form. de l'oxime du dér. hydroxylaminé-5 par act. de NH_4OH sur le diméthyl-2-4-quinol. Propr., prod. de cond. avec div. ald., l'acétone; dér. éthylé, méthylé, etc., **4**, 587, 588 (*Bamberger, Rudolf*). — Form. du dér. phénylhydraziné-5 et de sa phénylhydrazone par act. de la phénylhydrazine sur le diméthyl-2-4-quinol; propr., dér., oxydat., **4**, 589, 590 (*Bamberger, Reber*).
- CYCLOHÉXÈNE-2-ONE-1** (MÉTHYL-6-ÉTHYL-3-). Prép. à part. du diacétylpropionylpropane; propr., act. de la semicarb., dioxime, **3**, 422 (*Blaise, Maire*).
- CYCLOHÉXÈNE-2-ONE-1** (BENZYLIDENE-6-DIMÉTHYL-3.5-). Cond. avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, **4**, 799 (*Kohler*).
- CYCLOHÉXÈNE-1-ONE-5** (ISOBUTÉNYL-1-DIMÉTHYL-3.3-). Form. par cond. de la phorone avec l'éth. acétylacétique; propr., phénylhydrazone, semicarb., réduct., **4**, 1630, 1631 (*Knævenagel, Schwartz*).
- CYCLOHÉXÈNE-2-ONE-1** (ÉTHYL-3-). Form. à part. de l'éth. carbonique-6 corresp., propr., semicarb., oximes. Cond. avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, **3**, 419, 420 (*Blaise, Maire*).
- CYCLOHÉXÈNE-2-ONE-1** (MÉTHYL-3-). Prép., propr., oxydat., isomérisé; semicarb., sel de Na, **4**, 452, 453 (*Rabe*).
- CYCLOHÉXÈNE-2-ONE-1** (MÉTHYL-3.5-) (Di-). Cond. avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, **4**, 799 (*Kohler*).
- CYCLOHÉXÈNE-2-ONE-1** (PHÉNYL-3.5-) (Di-). Prép., cond. avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ et $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, **4**, 799, 800 (*Kohler, Dover*).
- CYCLOHÉXÈNE-2-ONE-1-CARBONIQUE-6** (ÉTHYL-3-) (Ac.). Prép. de l'éth. avec l'éth. propionyl-4-acétyl-2-butyrique. Propr., semicarb., **3**, 418 (*Blaise, Maire*).
- CYCLOHÉXÉNYLAMINE** (ISOBUTÉNYL-3-DIMÉTHYL-5.5-). Prép., propr., sulfate, thiourée, **4**, 1631 (*Knævenagel, Schwartz*).
- CYCLOHEXYLACÉTIQUE** (Ac.). Prép. du dér. α -aminé, **4**, 989, 990 (*Zélinisky, Stadnikor*). — Dér. bromés, dibromés, chlorés, iodés, sel d'Ag, amide, nitrile; réduct. du nitrile, **4**, 1078 (*Wallach*).
- CYCLOHEXYLACÉTIQUE** MÉTHYL-4-) (Ac.). Prép., propr., amide, dér. bromé et dibromé, **4**, 1079 (*Evans*).
- CYCLOHEXYLACÉTONE**. Prép. à part. de l'ac. cyclohexylacétique, **4**, 1078 (*Wallach*).
- CYCLOHEXYLAMINE**. Cond. avec l'ald. formique et CNK, **4**, 169 (*Zélinisky, Arzibacheff*).
- CYCLOHEXYLAMINE** (ÉTHYL-) (Di-). Purifié, propr., pierate, **3**, 404 (*Dargens*).
- CYCLOHEXYLAMINE** (MÉTHYL-) (Di-). Purifié, propr., pierate, **3**, 404 (*Dargens*).
- CYCLOHEXYLAMINO-ACÉTIQUE** (Ac.). Prép. par cond. de l'ald. formique avec la cyclohexylamine et CNK. Propr., nitrile, sel de Cu, dér. nitrosé, **4**, 169, 170 (*Zélinisky, Arzibacheff*).
- CYCLOHEXYLCARBONYLACÉTIQUE** (Ac.). Prép. des éth. éthyl. et méthyl., propr., sels de Cu, act. de l'hydrazine, de la phénylhydrazine, de l'hydroxylamine, **3**, 959-963 (*Wahl, Meyer*). — Prép. de l'éth. par cond. du cyclohexylcarbonate avec l'acétate d'éthyle. Propr., **4**, 169 (*Zélinisky, Schwedof*).
- CYCLOHEXYLCARBINOL**. Oxydat. en ald., **4**, 169 (*Zélinisky, Gut*). — Prép., propr., dér., transf. en méthylène-cyclohexane, **4**, 1627 (*Favorsky, Borgmann*).
- CYCLOHEXYLCARBINOL** (CYCLOHEXYL-1-MÉTHYL-2-). Prép., propr., déshydrat., **3**, 567 (*Murat*).
- CYCLOHEXYLCARBINOL** (ÉTHYL-) (Di-). Prép., propr., **4**, 870 (*Hell, Schaal*).
- CYCLOHEXYLCARBINOL** (MÉTHYL-). Transf. de l'iodure en méthylène-cyclohexane, **4**, 1560 (*Zélinisky, Goutta*).
- CYCLOHEXYLCARBINOL** (MÉTHYL-3-). Prép., propr., iodure. Act. de KOH sur l'iodure, **4**, 1561 (*Zélinisky, Goutta*).
- CYCLOHEXYLCARBINOL** (MÉTHYL-) (Di-). Prép., propr., déshydrat., **4**, 870 (*Hell, Schaal*).
- CYCLOHEXYLCARBINOL** (PHÉNYL-) (Di-). Prép., propr., déshydrat., **4**, 870 (*Hell, Schaal*).
- CYCLOHEXYLACÉTONE** (Di-). Form. par distillat. du cyclohexane-carbonate de Ba, propr., **4**, 869 (*Hell, Schaal*).
- CYCLOHEXYLACÉTONE** (MÉTHYL-). Prép., propr., **4**, 869 (*Hell, Schaal*).
- CYCLOHEXYLE** (Bromure). Transf. en cyclohexylcarbinol, **4**, 1267 (*Favorsky, Borgmann*).
- CYCLOHEXYLE** (Chlorure). Cond. avec

- le toluène et AlCl_3 , 4, 1563 (*Kour-sanof*).
- CYCLOHEXYLÉTHANE (Di- α - β -). Prép. par hydrogénat. catalyt. du diphenyléthane. Propr., 4, 267 (*Ipatiew*).
- CYCLOHEXYL- β -ÉTHYLAMINE. Prép. à part. du nitrile cyclohexylacétique; propr., chlorh., chloroplat., urée, 4, 1078 (*Wallach*).
- CYCLOHEXYLGLYCOL. Form. à part. de la méthylène-cyclohexanone. Propr., 4, 1627 (*Favorsky, Borgmann*).
- CYCLOHEXYLIDÈNE-ACÉTIQUE (Ac.). Prép., propr.; fixat. de HBr et Br^2 , 4, 1077 (*Wallach*). — Transf. en carb. non saturés, 4, 1569 (*Zélin-sky, Goutta*).
- CYCLOHEXYLIDÈNE-ACÉTIQUE (Méthyl-4-) (Ac.). Prép., propr., oxydat., fixat. de HBr , Br^2 , 4, 1079 (*Evans*).
- CYCLOHEXYLMERCAPTAN (Méthyl-3-). Prép., propr., 4, 22 (*Borsche, Lange*).
- CYCLOHEXYLMÉTHYLAMINE. Prép. à part. de l'amide cyclohexylacétique. Propr., chlorh., chloroplat., urée, iodométh., 4, 1078 (*Wallach*).
- CYCLOHEXYLMÉTHYLCÉTONE(Di-). Prép., propr., semicarb., oxime, 4, 1078 (*Wallach*).
- CYCLOHEXYLMÉTHYLE-ÉTHYLE (Oxyde). Form. à part. de l'iodure du cyclohexylcarbinol. Propr., 4, 1267 (*Favorsky, Borgmann*).
- CYCLOHEXYLSULFONE (Méthyl-3,3'-di-)(Di-). Prép., propr., 4, 22 (*Borsche, Lange*).
- CYCLONONANE. Prép. à part. de la cyclononane. Propr., 4, 809 (*Willstættler, Kametaka*).
- CYCLONONANONE. Prép. à part. de l'ac. sébacique. Propr., semicarb., transf. en cyclononane, 4, 808 (*Zélin-sky*); 4, 809 (*Willstættler, Kametaka*).
- α -CYCLOOCTADIÈNE. Prép. à part. de l'iodométhylate de diméthylgranatamine. Propr., bromh., hydrogénat., 4, 499, 500 (*Willstættler, Veraguth*).
- β -CYCLOOCTADIÈNE. Prép., propr., dibromhydrate; hydrogénat., 4, 499, 501 (*Willstættler, Veraguth*).
- CYCLOOCTADIÈNE-1.3. Prés. dans le carbure dér. de la pseudopelletiérine, 4, 1227 (*Harries*).
- CYCLOOCTADIÈNE-1.5. Prés. dans le carbure dér. de la pseudopelletiérine. Oxydat. à l'ozone, diozonide, monozonide. Polymérisat., 4, 1226 (*Harries*).
- CYCLOOCTANE. Prép. à part. du cyclo-octadiène. Propr., oxydat.; dér. tétrabromé, 4, 499, 501 (*Willstættler, Veraguth*).
- CYCLOOCTANE(PHÉNYL-TRI-)(Di-). Form. à part. de l'ac. cinnaményl-malonique, propr., 4, 223 (*Dœbner*).
- CYCLOOCTANE (TRI-). Form. à part. de l'ac. β -vinylacrylique, constit., 4, 228 (*Dœbner*).
- CYCLOOCTANONE. Prép. à part. de la cyclooctanone. Propr., semicarb., 4, 1080 (*Wallach*).
- CYCLOPENTADIÈNE. Comb. avec le diphenylcétène, 4, 259 (*Staudinger*).
- CYCLOPENTANE. Form. à part. du cyclobutylcarbinol, 4, 1324, 1325 (*Demianof*).
- (Bromo-). Cond. du dér. Mg avec SO^2 , 4, 21 (*Borsche, Lange*).
- CYCLOPENTANE (CÉTO-)(TRI-). Halogénéation. Act. de PCl^5 sur le dér. tribromé. Dér. chlorodibromé, trichlorodibromé, dichlorodibromé, 4, 1071, 1072 (*Henle*).
- CYCLOPENTANE (ETHYL-1-MÉTHYL-2-). Prép., propr., 4, 1560 (*Zélin-sky*).
- CYCLOPENTANE (PHÉNYL-1-MÉTHYL-3-). Form. par act. de AlCl_3 et HCl sur le benzène. Propr., 3, 1050, 1051 (*Gustavson*).
- CYCLOPENTANE(PROPYL-).Prép.,propr., 4, 1560 (*Zélin-sky*).
- CYCLOPENTANE (PROPYLIDÈNE-). Prép. à part. de l'ac. cyclopentène- α -isobutyrique; propr., oxydat., 4, 1079 (*Fleischer*).
- CYCLOPENTANE (PROPYL-1-MÉTHYL-2-). Prép., propr., 4, 1560 (*Zélin-sky*).
- CYCLOPENTANE-CARBONIQUE (Ald-). Prép., propr., oxime, semicarbazide, 4, 1564 (*Zélin-sky*).
- CYCLOPENTANE-CARBONIQUE (ISOPROPYL-3-) (Ac.). Form. de l'amide à part. de la camphénylone; constit., 3, 1156, 1157 (*Bouveault, Blanc*).
- CYCLOPENTANE-CARBONIQUE(Méthyl-3-) (Ac.). Prép. du dér. α -aminé, 4, 989, 990 (*Zélin-sky, Stadnikof*).
- CYCLOPENTANE-SULFINIQUE(Ac.). Form. par cond. du bromure de cyclopentyle-Mg avec SO^2 , oxydat., 4, 21 (*Borsche, Lange*).
- CYCLOPENTANE-SULFONIQUE(Ac.). Prép. à part. de l'ac. cyclopentane-sulfonique. Sel de K, sulfochlorure, anilide, 4, 21 (*Borsche, Lange*).
- CYCLOPENTANE-TRIONE-1.2.4. Form. du dér. chloré-3 à part. du bis-diazoanh. de la dioxy-3.6-quinone; propr., sels de Na, Am, acétate, semicarb., act. de Br, 4, 689, 690 (*Henle*).
- CYCLOPENTANOL (ISOPROPYL-2-). Form. à part. de la camphénylone. Oxydat., 3, 1156 (*Bouveault, Blanc*).
- CYCLOPENTANONE. Form. à part. de l'éth. adipique, 3, 440 (*Bouveault, Locquin*). — Prép. à part. de l'anh. adipique, 3, 778, 780 (*Blanc*). —

- Cond. avec l'éth. α -bromisobutyrique, **4**, 1079 (*Fleischer*).
- CYCLOPENTANONE (ALLYL-4-MÉTHYL-3-). Prép. à part. de l'anh. allylméthyladipique, **3**, 778, 780 (*Blanc*).
- CYCLOPENTANONE (ISOPROPYL-2-). Prép. à part. de l'éth. cyclopentanone-carbonique. Propr., semicarb., **3**, 445, 446 (*Bouveault, Locquin*). — Prép. à part. de l'anh. isopropyladipique, **3**, 782 (*Blanc*). — Prép., propr., semicarb., **4**, 707 (*Kotz, Schuler*).
- CYCLOPENTANONE (ISOPROPYL-2-MÉTHYL-5-). Prép. à part. de l'anh. isopropylméthyladipique, **3**, 778, 880 (*Blanc*). — Prép., propr., semicarb., **4**, 707 (*Kotz, Schuler*).
- CYCLOPENTANONE (MÉTHYL-2-). Prép. à part. de l'anh. α -méthyladipique, **3**, 778, 780 (*Blanc*).
- CYCLOPENTANONE (MÉTHYL-3-). Prép. à part. de l'anh. β -méthyladipique, **3**, 778, 780 (*Blanc*).
- CYCLOPENTANONE (MÉTHYL-2.3-) (Di-). Prép. à part. de l'anh. diméthyladipique. Propr., dér. benzylidénique, oxime, **3**, 781 (*Blanc*).
- CYCLOPENTANONE (MÉTHYL-3.3-) (Di-). Prép. à part. de l'anh. diméthyladipique. Propr., semicarb., dér. dibenzylidénique, **3**, 783, 784 (*Blanc*).
- CYCLOPENTANONE (MÉTHYL-2.2.5-) (Tri-). Prép. à part. de l'anh. triméthyladipique. Propr., **3**, 782 (*Blanc*).
- CYCLOPENTANONE-ACÉTIQUE-2 (Ac.). Prép., propr., éth. éthyl., semicarb., act. de Na, **4**, 707, 708 (*Kotz, Schuler*).
- CYCLOPENTANONE-ACÉTIQUE-2-CARBONIQUE-2 (Ac.). Prép. et propr. des éth. diéthyl. et diméthyl., semicarb., diamide, **4**, 707 (*Kotz, Schuler*).
- CYCLOPENTANONE-ACÉTYLACÉTIQUE (Di- α - γ) (Eth.). Prép., propr., **4**, 708 (*Kotz, Schuler*).
- CYCLOPENTANONE-CARBONIQUE-2 (Ac.). Prép. de l'éth. méthyl. à part. de l'éth. adipique. Propr., méthylat., **3**, 435. — Prép. de l'éth. éthyl., méthylation, **3**, 440, 441. — Isopropylation de l'éth. éthyl., **3**, 445 (*Bouveault, Locquin*). — Prép. de l'éth. isopropylation, **4**, 706. — Cond. de l'éth. avec l'éth. bromacétique, **4**, 707 (*Kotz, Schuler*).
- CYCLOPENTANONE-CARBONIQUE-2 (ISOPROPYL-2-) (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. éthyl., transf. en ac. α -isopropyladipique, **3**, 445, 446 (*Bouveault, Locquin*). — Prép. et propr. des éth. méthyl. et éthyl., transf. en éth. isopropyladipique, **4**, 706 (*Kotz, Schuler*).
- CYCLOPENTANONE-CARBONIQUE-2 (ISOPROPYL-5-) (Ac.). Prép. à part. de l'éth. isopropyladipique. Propr., méthylation, **3**, 447 (*Bouveault, Locquin*); **4**, 707 (*Kotz, Schuler*).
- CYCLOPENTANONE-CARBONIQUE-2 (ISOPROPYL-2-MÉTHYL-5-) (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. éthyl., transf. en ac. α -méthyl- α '-isopropyladipique, **3**, 443 (*Bouveault, Locquin*).
- CYCLOPENTANONE-CARBONIQUE-2 (ISOPROPYL-5-MÉTHYL-2-) (Ac.). Prép. et propr. de l'éth., transf. en ac. α -méthyl- α -isopropyladipique, **3**, 447 (*Bouveault, Locquin*). — Prép. et propr. de l'éther **4**, 707 (*Kotz, Schuler*).
- CYCLOPENTANONE-CARBONIQUE-2 (MÉTHYL-2-) (Ac.). Prép. de l'éth. méthyl. à part. de l'éth. cyclopentanone-carbonique-2, propr., semicarb., transf. en α -méthyladipate, **3**, 436. — Transf. de l'éth. éthyl. en éth. α -méthyladipique, **3**, 442 (*Bouveault, Locquin*).
- CYCLOPENTANONE-CARBONIQUE-2 (MÉTHYL-5-) (Ac.). Prép. de l'éth. méthyl. à part. de l'éth. méthyladipique. Propr., semicarb., act. de l'iodure d'isopropyle sur le dér. sodé, **3**, 436, 437. — Prép. de l'éth. éthyl. à part. de l'éth. α -méthyladipique. Propr., isopropylation, **3**, 442, 443 (*Bouveault, Locquin*).
- CYCLOPENTÈNE. Dér. octochloré, **4**, 1072 (*Heule*).
- CYCLOPENTÈNE-1 (CÉTO-2.4-) (Di-). Dér. tétrabromé - 1.3.3-5, **4**, 1072 (*Heule*).
- CYCLOPENTÈNE-1 (ISOPROPYL-). Prép. à part. de l'isopropylidène-cyclopentanone, propr., nitroschlorure et dér., **4**, 1079 (*Fleischer*).
- CYCLOPENTÈNE- α -ISOBUTYRIQUE (Ac.). Prép. par cond. de la cyclopentanone avec l'éth. α -bromisobutyrique. Propr., éth., sels d'Am et Ag, **4**, 1079 (*Fleischer*).
- CYCLOPENTYLACÉTIQUE (Ac.). Prép., propr., amide, **4**, 1079 (*Fleischer*).
- CYCLOPENTYL- α -ISOBUTYRIQUE (Ac.). Prép. et propr. des dér. chloré, bromé, iodé, **4**, 1079 (*Fleischer*).
- CYCLOPENTYLMÉTHYLAMINE. Prép., propr., chlorh., **4**, 1079 (*Fleischer*). — Transf. en cyclohexanol, **4**, 1080 (*Wallach*).
- CYCLOPROPANE. Form. par déc. de l'alc. isopropylique en prés. de braise, **4**, 851, 939 (*Leadbine*). — Form. par act. de Mg sur le bromure de triméthylène, **4**, 114 (*Zelinsky, Gutb.*). — Prép., redact. par H et Ni, **4**, 933 (*Willstätter, Bruce*). — Prép., **4**, 1199 (*Gustavson*).
- CYCLOPROPANE (ETHYL-1.2.2-MÉTHYL-3-) (Tri-). Form. à part. du trié-

thylméthylcyclopropène, propr., 4, 112 (*Samec*).

CYCLOPHOPANE (ISOPROPYLIDÈNE). Transf. en isoheptane par réduct., 4, 1625, 1625 (*Zelinsky*).

CYCLOPROPANE (VINYL-). Cond. avec CNK. Constit., 4, 810 (*Fecht*).

CYCLOPROPANE-CARBONIQUE (Ac.). Réduct. de l'éth., 4, 869 (*Demjanow, Fortunatow*).

CYCLOPROPANE-CARBONIQUE (Ald.). Propr., semicarb., oxydat., 4, 869 (*Demjanow, Fortunatow*). — Form. à part. du cyclopropylcarbinol, semicarb., 4, 802, 803. — Form. à part. de la cyclobutylamine, 4, 1325 (*Demjanow*).

CYCLOPROPANE-DICARBONIQUE-1.1 (MÉTHYL-3.3-) (Di-) (Ac.). Form. des isom. *cis* et *trans* à part. de l'éth. diméthylcyclopropane-tétracarb., 4, 935 (*Kotz*).

CYCLOPROPANE-DICARBONIQUE-1.2 (MÉTHYL-1.2-) (Di-) (Ac.). Form. à part. de l'ac. chlorotriméthylsuccinique, 4, 1071 (*Henstock, Woolley*).

CYCLOPROPANE-TÉTRACARBONIQUE-1.1.2.2 (Ac.). Form. de l'éth. à part. de l'éth. bromo-1- propane-tétracarb.-1.1.2.2, propr., 4, 933 (*Kotz*).

CYCLOPROPANE-TÉTRACARBONIQUE-1.1.2.2 (ÉTHYL-3-) (Ac.). Form. à part. de l'ac. éthyl-3-propane-tétracarb., propr., 4, 933, 934 (*Kotz*).

CYCLOPROPANE-TÉTRACARBONIQUE-1.1.2.3 (MÉTHYL-3-) (Ac.). Prép. et propr. du dér. ω -trichloré, 4, 934 (*Kotz*).

CYCLOPROPANE TÉTRACARBONIQUE-1.1.- (MÉTHYL-3.3-) (Di-) (Ac.). Prép. et propr. de l'éth., 4, 934 (*Kotz*).

CYCLOPROPANE-TÉTRACARBONIQUE-1.1.-2.2 (PHÉNYL-3-) (Ac.). Prép. et propr. de l'éth., act. de l'eau sur le dér. disodé, 4, 934 (*Kotz*).

CYCLOPROPÈNE-1 (ÉTHYL-1.3.3-MÉTHYL-2) (Tri-). Form. par act. de SO^4H^+ sur la pinacone de la diéthylcétone, 4, 112, 113 (*Samec*).

CYCLOPROPYLCARBINOL. Form. par act. de NO^3H sur la cyclopropylméthylamine. Propr., oxydat., 4, 802 (*Demjanow*). — Prép., propr., phényluréthane, 4, 869 (*Demjanow, Fortunatow*).

CYMÈNE. Prés. dans les essences de térébenthine russes, 4, 1081 (*Schudelmeiser*).

CYMÈNE (BENZYL-2-). Form. à part. du benzylidène-2-menthadiène; propr., dér. sulfoné, 4, 455 (*Klages*).

CYMÈNE (ÉTHYL-2-) Propr., 4, 455 (*Klages*).

CYMÈNE (MÉTHYL-2-). Propr., 4, 455 (*Klages*).

CYMÈNE (PHÉNYL-2-). Form. à part. du phényl-2-menthadiène; propr., dér. sulfoné, act. de Br, 4, 455 (*Klages*).

CYMÈNE (PROPYL-2-). Propr., dér. sulfoné, sulfochlorure, sulfamide. Act. de Br, 4, 455 (*Klages*).

CYSTINE. Cystine des calculs urinaires, 4, 352 (*Abderhalden*). — Oxydat. par H^2O^2 , 4, 372 (*Breinl, Baudisch*). — Form. par hydrol. de la kératine de corne, 4, 374 (*Abderhalden, Voitinovici*). — Proport. dans div. subst. cornées, 4, 377 (*Buchttala*). — Form. par hydrol. de la névrokératine, 4, 1351 (*Argiris*). — Act. de la tyrosinase, 4, 1355 (*Abderhalden, Guggenheim*).

CYTISINE. Prép., comb. avec l'isosulfocyanate de phényle, 4, 1617 (*Gössmann*).

CYTOSINE. Prép. de div. dér. *n*-aryles à part. des éthylthio-2-arylamino-6-pyrimidine, propr., chlorh., 4, 818, 819 (*Johnson, Johns, Heyl*). — Form. à part. des ac. nucléiques, 4, 1333 (*Steudel*). — Form. par hydrol. de l'ac. nucléique du placenta humain, 4, 1344 (*Kikkaji*). — Form. dans l'hydrol. des ac. nucléiques, 4, 1452 (*Levene, Mandel*).

CYTOSINE-CARBONIQUE-5 (Ac.). Prép. à part. de l'ac. amino-6-éthylthio-2-pyrimidine-carbonique-5. Propr., chlorh., éth. éthyl., amide, 4, 1157, 1158 (*Wheeler, Johns*).

D

DÉCACYCLÈNE. Solub. du graphite, 4, 1198 (*Ostromisslensky*).

DÉCADIÉNYLIQUE (Iso-) (Alc.). [DIALLYL-PROPYLCARBINOL]. Prép. par cond. du zinc-allyle avec l'anh. butyrique. Propr., 4, 1201 (*Saytzeff*).

DÉCADIÉNYLIQUE (Iso-) (Alc.). [DIALLYLISOPROPYLCARBINOL]. Prép. par cond. du zinc-allyle avec l'anh. isobutyrique. Propr., 4, 1201 (*Saytzeff*).

DÉCANE (Bromo-1.10-) (Di-). Act. de div. amines sec., 4, 1553 (*Solovina*).

DÉCANE (Iso-). [DIMÉTHYL-2.7-OCTANE]. Nitrat. Propr. des dér. nitrés primaire, sec. et tert. et du dér. dinitré ditert., réduct., 4, 842, 843 (*Konovolof*).

DÉCYLAMINE (Iso-). [DIMÉTHYL-2.7-OCTYLAMINE]. Prép. à part. du dér.

- nitro corresp., propr., chloroplat., **4**, 843 (*Konovalof*).
- DÉCYLAMINE (Iso-). [DIMÉTHYL-2.7-OCTYLAMINE-3]. Prép. à part. du dér. nitro corresp., propr., chloroplat., **4**, 843 (*Konovalof*).
- DÉCYLÈNE (Iso-) (Oxyde) [Oxyde du TRIÉTHYL-1.1.2-MÉTHYL-3-PROPYL-GLYCOL-1.3]. Form. par act. de SO^4H^2 sur la pinacone de la diéthylcétone. Propr., oxydat., constit., **4**, 112 (*Samec*).
- DÉCYLÈNE-DIAMINE (Iso-) [DIMÉTHYL-2.7-OCTYLÈNE-DIAMINE-2.7]. Prép. à part. du dér. dinitro corresp., propr., sels, chloroplat., dér. benzoylé, **4**, 844 (*Konovalof*).
- DÉCYLÉNIQUE (Iso-) (Alc.). [DIMÉTHYL-2.6-OCTÈNE-6-ol-5-]. Form. par cond. de $i\text{-C}^3\text{H}^{11}$ MgBr avec l'ald. tiglique. Propr., **4**, 1203 (*Abelmann*).
- DÉCYLÉNIQUE (Iso-) (Alc.). [ISOAMYL-PROPÉNYLMÉTHYLCARBINOL]. Prép. par cond. de l'éthylidène-acétone avec $i\text{-C}^3\text{H}^{11}$ MgBr. Propr., **3**, 380 (*Gry*).
- DÉCYLGLYCOL (Iso-). Form. de l'isovalérate par act. de l'isoamylate d'Al sur l'ald. isovalérique, **4**, 1122 (*Tischtschenko*).
- DÉCYLGLYCOL (Iso-) [DIMÉTHYL-2.7-OCTYLGLYCOL-2.7]. Prép. par cond. de l'éth. adipique avec CH^3MgI , propr., **4**, 1515 (*Zelinsky*).
- DÉCYLIQUE (Iso-) (Ac.). [DIMÉTHYL-1-5-OCTYLIQUE] Form. par act. de la lumière sur la menthone, **4**, 649, 650 (*Ciamician, Silber*).
- DÉCYLIQUE (Iso-) (Ald.). [DIMÉTHYL-2.7-OCTYLIQUE]. Form. par réduct. du nitroisodécane. Propr., **4**, 843 (*Konovalof*).
- DÉHYDRACÉTIQUE (Ac.). Form. à part. de l'éth. acétylacétique, **3**, 232 (*Sabatier, Mailhe*). — Act. de SO^4H^2 , transf. en ac. méthyl-2-pyrone-acétique-6, **4**, 178 (*Collie, Hilditch*).
- DENSITÉ. Applic. de la méth. des densités limites au poids atom. de N, aux vap. organiques, **3**, 510 (*Gaye*). — Dens. des corps en poudre fine, **4**, 193 (*Spring*).
- DENSITÉ DE VAPEUR. Mesure à l'aide d'un récipient de platine, **4**, 398 (*Lowenstein*). — Modif. de l'app. de Meyer, **4**, 879 (*Patterson*). — Nouv. méth. de déterm., **4**, 833 (*Blackmann*). — Déterm. à haute temp., **4**, 1172 (*Wartenberg*). — Calcul des dens. de vap. des subst. dissociées, 1294 (*Brill*).
- DÉSOMALIQUE (Ac.). Form. de l'éth. par réduct. de l'éth. oxalique, **4**, 1606 (*Traube*).
- DESTRICINIQUE (Ac.). Const., **4**, 1231 (*Hesse*).
- DÉSYLACÉTIQUE (Ac.). Form. de l'éth. méthyl. par cond. du chlorure α de l'éth. méthyl- β de l'ac. phénylsuccinique avec le benzène et AlCl_3 ; propr., **4**, 1061 (*Anschütz, Walter*).
- DIACÉTODINITRILE. Act. du nitrite d'amyle, **4**, 247 (*Lublin*).
- DIACÉTONALCAMINE. Act. de HBr, **4**, 657 (*Kohn*).
- DIACÉTONALCAMINE (MÉTHYL-). Act. de HI, **4**, 559 (*Goldschmidt*). — Act. de HBr, **4**, 657, 658 (*Kohn*).
- DIACÉTONALCAMINE (PROPYL-MÉTHYL-). Act. de HI, **4**, 559 (*Goldschmidt*).
- DIACÉTONAMINE. Cond. avec CH^3MgI , **4**, 478 (*Kohn*).
- DIACÉTONIQUE (Alc.). Cond. avec CIP^3MgI , **4**, 477 (*Franke, Kohn*).
- DIACÉTYLE. Applic. de la dioxime à la rech. de Ni en prés. de CO, **3**, 346 (*Tchougaf*). — Prép. à part. de la vinylidène-oxanilide, **4**, 3 (*Tchougaf*). — Applic. de la dioxime au dos. de Ni et à la sép. de Ni de Co, Zn, Mn, Fe, Cr, **4**, 58 (*Bruck*). — Prés. dans l'essence de térébenthine finlandaise, **4**, 63 (*Aschan*). — Sels de diméthylglyoximine-cobalt-diamine, **4**, 97 (*Tchougaf*). — Couleur des sol., **4**, 291 (*Hantzsch, Glover*). — Cond. de l'éth. méthyl. de la monoxime avec l'éth. oxalique, l'ald. benzoïque, **4**, 577. — Propr. de la monobenzoyloxime et de la dibenzoyldioxime; hydrol. de la monobenzoylmonoxime, **4**, 585 (*Diels, Stern*). — Prép., réduct., **4**, 852 (*Diels, Stéphan*). — Act. du chlorure xanthocobaltique sur la dioxime, **4**, 852. — Comb. de la dioxime avec les sels de cobaltamine, **4**, 990, 991 (*Tchougaf*). — Cond. de la monoxime avec l'acétate d'ophténylènediamine, **4**, 1013 (*Gabriel, Sonn*). — Cond. avec la méthyl et la diméthylurée, **4**, 1523, 1524, (*Biltz*).
- DIACÉTYLE-OXALIQUE (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. méthyl. de la monoxime, **4**, 577 (*Diels, Stern*).
- DIALYSE. Prép. des membranes de collodion; comp. avec la baudruche et le parchemin, **4**, 747 (*Bigelow, Gemberling*).
- DIANISIDINE. Dér. diphtalylé; cond. avec CS^2 , **4**, 1624 (*Kauffer, Borel*).
- DIANTHRYLE-9.9. Form. du dér. diamine-10.10 par act. du nitrite d'amyle sur l'anthramine. Propr., sels, **4**, 21 (*Kauffer, Suchancki*).
- DIASTASES. Etude des réact. diastasiques, **3**, 53 (*Duclaux*). — Infl. des courants sur l'act. catalyt., **3**, 66 (*Lebedeff*). — Act. de l'ovolécithine sur div. diastases, **3**, 399 (*Kalaboukoff, Terroine*). — Infl. de la temp.

sur la digest. des albumines par l'endotryptase dans la levure morte. Destruct. de la zymase, **4, 41** (*Pé-truchewsky*). — Diastase glycolytique dans les organismes végétaux, **4, 43** (*Stoklasa, Ernest, Chocensky*). — Dédoubl. diastasique des graines. Prép. du ferment à part. des semences de ricin, **4, 45** (*Hoyer*). — Influence de la lécithine sur l'activité des diastases, **4, 47** (*Kuettner*). — Diastases du placenta, **4, 49** (*Savare*). — Diastases des corps fructifères de la fleur de tan, **4, 50** (*Schröder*). — Propr. de la diastase uricolytique, **4, 52** (*Wicchow-ski, Wiener*). — Diastase du pancréas, **4, 346** (*Mays*). — Prés. de la zymase et de la lactacidase dans div. plantes et dans div. organes animaux, **4, 346** (*Stoklasa, Ernest, Chocensky*). — Dédoubl. de l'ac. glycylamino-acétique par l'érepsine, **4, 347** (*Euler*). — Prés. d'une nucléase dans cortinellus edodes, **4, 347** (*Kikkoi*). — Act. lipolytique et protéolytique du suc d'expression de plantules grasses, **4, 348** (*Astriet, Euler*). — Applic. des polypeptides optiq. actifs à l'essai de l'activité des diastases protéolytiques, **4, 350** (*Abderhaldeu, Kalker*). — Protéase de l'estomac de veau, **4, 358** (*Schmidt-Nielsen*). — Dos. et variat. de la puissance diastasique du foie, **4, 360, 362** (*Bang, Ljungdahl, Bohm*). — Act. de la diastase protéolytique du bacille pyocyanique, **4, 367** (*Zak*). — Infl. de la privation de pancréas sur la diastase hépatique, **4, 368** (*Bang*). — Infl. de la morphine, strychnine, phlorizine et phorétine sur le pouv. diastasique du foie, **4, 368** (*Bang, Ljungdahl, Bohm*). — Créatase et créatinase, **4, 369** (*Gottlieb, Stangassinger*). — Zymase des bactéries lactiques, **4, 659** (*Buchner, Meisenheimer*). — Oxydase de l'alcool, **659** (*Buchner, Gaunt*). — Rech. de peroxydases et d'oxydases dans les tissus animaux, **4, 1347, 1348** (*v. Czyhlarz, v. Fuerth*). — Coagulation labique du lait, **4, 1359, 1354** (*Gewin*). — Ident. des diastases chymosiques et protéolytiques, **4, 1359** (*Sawitsch*). — Glyoxylase, **4, 1366** (*Graustrem*). — Mesure du travail des diastases protéolytiques, **4, 1368** (*Sørensen*). — Act. de la lumière sur les catalases, **4, 1375** (*Zeller, Iodbauer*). — Co-diastase du suc d'expression de la levure, **4, 1378** (*Buchner, Klatte*). — Examen rapide des prép. diastasiques, **4, 1386** (*Johnson*). — Act. des alcalis sur la diastase pro-

téolytique du suc gastrique, **4, 1438** (*Tichomirow*). — Infl. de div. facteurs sur l'act. de la diastase salivaire. Diastases du pancréas et du sérum. Act. diastasique du foie, **4, 1449** (*Wohlgemuth*). — Diastase protéolytique de l'avoine, **4, 1451** (*Aron, Klempin*). — Dos. de l'amylase, **4, 1455** (*Wohlgemuth*). — Endo et ecto-invertases des dattes, **4, 1526** (*Vinson*). — Lipases des graines. Act. sur les graines, **4, 1547, 1548** (*Fokine*). — Enzymes de l'*aspergillus oryzae* et du *mucor rouxii*, emploi pour la prép. du saké et de l'arak, **4, 1570** (*Ossendovsky*). — Act. des diastases de la muqueuse stomacale et du suc pancréatique sur les protéiques végétaux (foin, avoine), **4, 1572** (*Stutzer, Merres*). — Non exist. d'anticatalase, **4, 157** (*de Waelle, Vandevelde*). — Infl. du courant alternatif sur l'act. hydrol. de l'amylase de l'orge, **4, 1575** (*Lebedew*). — Absorpt. de tryptase par des corps solides, **4, 1576** (*Buchner, Klatte*). — Infl. des infusions de thé, café, chicorée sur les diastases digestives, **4, 1576** (*Togami*). — Act. de la lumière sur les oxydases animales; relat. avec le phototropisme, **4, 1577** (*Ostwald*). — Optimum d'action de la diastase amylolytique de l'avoine, **4, 1579** (*Klempin*). — Prés. d'une anticatalase dans l'org. animal, **4, 1582** (*Batelli, Stern*). — Anal. par adsorption, **4, 1582, 1583** (*Michaëlis, Ehrenreich*). — Rech. des diastases amylolytiques dans les végétaux, **4, 1583** (*Butkewitsch*). — Diastases protéolytiques de l'urine de nourrissons, **4, 1586** (*Benfey*).
m-DIAZINE-CARBONIQUE-6 (CÉTO-2-) (CAMPHO-4,5-MÉTHYL-1-)(Ac.). Form. par cond. de la méthylurée avec l'ac. camphoroxalique. Propr., **4, 807** (*Tingle, Robinson*).
 DIAZOÏQUES. Propr. de l'azote dégagé par décomp., **4, 85** (*Lidof*). — Constit., **4, 124** (*Cain*).
 DIBUTYRYLE. Prép. par catal. de la butyroïne, **3, 123** (*Bouveault*).
 DICAPROYLE. Prép. par catal. de la capronoïne, **3, 123** (*Bouveault*).
 DICONIGINE (PARA-). Constit., **4, 185** (*Tchitchibabine*).
 o-DICRÉSOL (Bromo-5,5') (Di-). Propr., perbromure, **4, 448** (*Moir*).
 DICYCLOHEXYLE. Form. par hydrogénat. catal. du diphenyle; propr., **4, 267** (*Ipatiew*). — Form. par act. de Mg sur les dér. halogénés du cyclohexane, **4, 870** (*Hell, Schaal*).
 DICYCLOHEXYLE (MÉTHYL-3,3') (Di-). Form. dans l'act. de Mg sur le

- méthylchlorocyclohexane, 4, 22 (*Borsche, Lange*).
- DICYCLO-OCTADIÈNE. Form. à part du cyclooctadiène, ozonide, 4, 1227 (*Harries*).
- DIDYME. Benzène-sulfonate, *m*-chloro, *m*-bromo et chloro-6- nitro-3- benzènesulfonates; α -naphtalène-sulfonate et nitro-5, 6 et 7 naphthalène- α -sulfonates; propr., solub. Fractionné par crist. des *m*-nitrobenzènesulfonates, 4, 218, 219 (*Holmberg*). — Ppt^{ns} de Ce par MnO^+K en prés. de Di, 4, 287 (*Meyer, Schweitzer*). — Prép. du silicate, propr., 4, 758 (*Gerstein*). — Extract. de l'orthite, 4, 1035 (*Bettendorf*).
- DIÉTHYLÈNE (Oxyde). Form. par act. de SO^+H^+ sur le glycol. Comb. avec SO^+H^+ , l'ac. picrique, 4, 1202 (*Favorsky*).
- DIFFUSION. Sép. des mat. col. par diffusion, 4, 1030 (*Lehmann*). — Variat. de la diffusion dans les gélées, 4, 1031 (*Bechhold, Ziegler*).
- DIGITOXINE. Prop., 4, 1325 (*Kiliani*).
- DIIMIDE. Syn. AZOTIMIDE.
- DIISOPROPYLE. Dy. HEXANE (Iso-)
- DINAPHTANTHRACÈNE. Form. d'un homologue dans l'act. de $AlCl^3$ sur le naphtalène. Prop., 4, 164 (*Homer*).
- β - β -DINAPHTYLE. Form. par act. de $AlCl^3$ sur la naphtalène, 4, 164 (*Homer*).
- α - α -DINAPHTYLE (Oxyde). Prép., propr., 4, 671 (*Ullmann, Sponagel*).
- α - β -DINAPHTYLE (Oxyde). Prép., propr., 4, 671 (*Ullmann, Sponagel*).
- DIPENTÈNE. Act. de Mg sur le dichlorhydrate. Act. de CO^2 sur ledimagnésien, 3, 143 (*Barbier, Grignard*). — Constit., 4, 26 (*Semmler*). — Propr. du dipentène pur, act. de Br, tétrabromure. Identificat. avec le limonène, 4, 26 (*Wallach*). — Prés. dans l'essence d'américan penny-royal, 4, 175 (*Barrowcliff*). — Act. des alcalis sur le dichlorhydrate. Form. du chlorh. à part. du γ -terpinéol, 4, 710 (*Wallach*). — Prés. dans les essences de téréb. russes, 4, 1081 (*Schindelmöser*). — Prés. dans l'essence de muscade, 4, 1096 (*Power, Salway*). — Hydrogénat. catalyt. en prés. de NiO , 4, 267 (*Ipatiew*). — Act. de O^2 , 4, 1385 (*Molinari*).
- DIPHÉNYLE. Constit., 4, 1623 (*Kauller*).
- (*Amino-4-nitro-4'*). Prép. et propr. des dér. *n*-benzène-sulfonylé et *n*-méthylé-benzènesulfonylé, 4, 927 (*Morgan, Hird*).
- (*Bromo-5.5'*-dinitro-dioxy-4.4') (*Di*). Propr., 4, 447 (*Moir*).
- (*Bromo-3'-nitro-3-dioxy-4.4'*). Prép., propr., 4, 447 (*Moir*).
- (*Chloro-4.4'*) (*Di*). Prép., propr., 4, 1064 (*Schultz, Rohde, Vicari*).
- (*Chloro-dioxy-4.4'*) (*Tetra*). Act. antiseptique dans l'organisme, 4, 372 (*Bechhold*).
- (*Diazo-4'*) (*Amino-4'*). Prép. et propr. des chlorures, bromures et sulfates *n*-benzènesulfonylés et *n*-méthylé-*n*-benzènesulfonylé, 4, 927 (*Morgan, Hird*).
- (*Oxy-4.4'*) (*Di*). Dibenzoate. Sulfonat., nitrat., 4, 447 (*Moir*).
- DIPHÉNYLE-DIAZOIMIDE-4.4'. Prép. et propr. du dér. benzènesulfonylé, 4, 927 (*Morgan, Hird*).
- DIPHÉNYLE-DICARBONIQUE-3.3' (Ac.). Form. du dér. dichloré-4.4' à part. de l'o-tolidine et à part. de l'ac. o-nitrobenzoïque. Propr., éth. méthyl., 4, 1064 (*Schultz, Rohde, Vicari*).
- DIPHÉNYLE-DISULFONIQUE-3.3' (Ac.). Prép. du dér. dihydroxylé-4.4', sels de K, Na, Ba, propr., 4, 447 (*Moir*).
- DIPHÉNYLE-DITHIOCARBAMIQUE (Ac.). Prép. du sel de phénylhydrazonium du dér. p-aminé par cond. de la benzidine avec CS^2 et la phénylhydrazine. Prop., 4, 161 (*Losanitsch*).
- DIPHÉNYLE-SULFONE. Prép. du dér. diéthoxylé-4.4', 4, 447 (*Moir*).
- DIPHÉNYLE-TÉTRASULFONIQUE-3.3'.5.5' (Ac.). Prép. du dér. dihydroxylé-4.4', sels de Ba et Na, propr., 4, 447 (*Moir*).
- DIPHÉNYLE-TRISULFONIQUE-3.3'.5 (Ac.). Prép. du dér. dihydroxylé-4.4'; sel de K, propr., 4, 447 (*Moir*).
- DIPHÉNYLÈNE (Oxyde). Cond. avec l'anhyd. phtalique et $AlCl^3$, 4, 187 (*Stummer*).
- DIPHÉNYLÈNE-BIS-DITHIOCARBAMIQUE (Ac.). Prép. du sel d'Am par cond. de la benzidine avec CS^2 et NH^3 , 4, 161 (*Losanitsch*).
- DIPHÉNYLÈNE-GLYCOLIQUE (Ac.). Transf. en acétate d'alcool fluorénique. Propr. des éth. méthyl. et éthyl. et de leurs dér. acétylés, 4, 318 (*Schmidt, Metzger*).
- DIPHÉNYLÈNE-OXYDE-CÉTO-O-BENZOÏQUE (Ac.). Prép. par cond. de l'oxyde de diphénylène avec l'anhyd. phtalique et $AlCl^3$. Propr., sel d'Ag, éth. méthyl., amide, anhyd. d'oxime et de phénylhydrazone, 4, 187 (*Stummer*).
- DIPLOSCHISTESSIQUE (Ac.). Non individualité, 4, 1233 (*Hesse*).
- DIPHOPARGYLE. Cond. du dér. di-bromo-Mg avec le chloral, 4, 1205 (*Iotsitch*).
- DIPROPIONYLE. Prép. à part. de la vinyldène-oxanilide, 4, 3 (*Tchougach*).

DIQUINAZOLYL-3.3' (Céto-4.4'-TÉTRAHYDRO-) (Di-) (MÉTHYL-2.2'-) (Di-). Prép., propr., 4, 133 (*Bogert, Klaber*).

DISSOCIATION. Déterm. des temp. de dissoc., 4, 746 (*Horn*).

DISSOCIATION ÉLECTROLYTIQUE. Electrolites amphotères, 4, 407 (*Lunden*). — Emploi de la formule de v. Laar pour déterm. la dissoc. des comp. fondus, 4, 467 (*Kreman*). — Dissoc. des sels fondus, 4, 644, 645 (*Lorenz*); 4, 645 (*Arndt*). — Dissoc. au voisinage du pt de congélat., 4, 1106 (*Jones, Pearce*). — Mesure de la C° de dissoc. des acides, 4, 1285 (*Salm*). — Méth. pour déterm. les C° d'ionisat. secondaires des ac. bibasiques, 4, 1286 (*Mc Coy*). — C° d'affinité des électrolytes amphotères. III. Ac. aminés méthylés. Théorie des électrol. amphotères, 4, 1237 (*Walker*). — Mesure des nombres de transport, 4, 1288 (*Denison, Steele*). — Pseudo-acides et électrolytes amphotères, 4, 1288 (*Hantzsch*).

DISTILLATION. Mesure de la P lors d'une distillat. dans le vide, 4, 561 (*Reiff*).

DITHYMOL. Form. par act. sur le thymol, du ferment oxydant des champignons, 3, 351 (*Cousin, Hérissé*). — Act. de Cl, dér. dichloré, 3, 472, 582 (*Cousin*). — Prép., propr., act. de Br, dér. dibromé, propr., 3, 568, 589 (*Cousin, Hérissé*).

DITHYMOQUINONE. Dér. dichloré, dichlorure, 3, 472, 583, 584 (*Cousin*). — Prép. du dér. dibromé à part du dithymol, propr., 3, 590 (*Cousin, Hérissé*).

DITOLANE. Non individualité de l'hexachlorure, 4, 1622 (*Marckwald, Karejag*).

m-DITOLYLE. Form. à part. de l'o-tolidine, à part. du m-iodotoluène; propr., dér. dinitré, dichloré, 4, 1064 (*Schultz, Rhode, Vicari*).

m-DITOLYLE-DIHYDRAZINE-4.4'. Prép. à part. de l'o-tolidine. Propr., chlorh., cond. avec C⁶H⁵CHO et l'acétone, transf. en m-ditolyle, 4, 1064 (*Schultz, Rhode, Vicari*).

Di-O-TOLYLÈNE-BIS-DITHIOCARBAMIQUE (Ac.). Prép. du sel d'Am par cond. de l'o-tolidine avec CS² et NH³. Propr., 4, 161 (*Losanitsch*).

Di-m-XYLÉNOL-2.6.3. Form. par act. de SO⁴H² sur la m-xylylhydroxylamine, 4, 680. — Form. par act. de SO⁴H² alcool. sur le diméthyl-2.4-quinol. Propr., réduct., 4, 682 (*Bamberger, Brun*).

DODÉCADINE GLYCOL (Iso-). [DIMÉTHYL-2.7-DÉCADINE-2.9 GLYCOL-4.7]. Prép. par cond. de l'acétonylacétone avec

le bromoallylène-Mg. Propr., 4, 1514 (*Kutcherof*).

DODÉCAHEPTITE. Form. par oxydat. de l'allyléthyl-diallylcarbinol, 4, 101 (*Réformatsky*).

DODÉCATRIÉNIQUE (Iso-) (Alc.). [ALLYL-ÉTHYL-DIALLYLCARBINOL]. Prép. par cond. de l'iodeure d'allyle avec l'éth. α-bromopropionique et Zn. Propr., bromure, oxydat., 4, 101 (*Réformatsky*).

DULCITE. Réact. color. avec l'huile de sésame, 3, 992 (*Flieg*). — Action de l'ozone, 4, 332 (*Harries, Langheld*).

DULCITE (Iso-). Réact. color. avec l'huile de sésame, 3, 993 (*Flieg*).

DURÈNE. Form. à part. du méthényl-1-triméthyl-2.4.5-dichlorométhyl-4-cyclohexadiène-2.5, 4, 1076 (*Answers, Kochritz*).

DURYLE (Iso-) (Bromure). Prép. et propr. des dér. oxy-2, bromo-6-oxy-2, 4, 1067 (*Zincke, Horst*).

DURYLE (Iso-) (Chlorure). Prép. et propr. du dér. oxy-2, 4, 1057 (*Zincke, Horst*).

DURYLÈNE-O-QUINONE (Iso-). Prép. et propr., polymère. Prép. et propr. du dér. bromé-6, polymère, 4, 1057, 1058 (*Zincke, Horst*).

DURYLIQUE (Iso-) (Bromo-6-oxy-2-) (Alc.). Prép. et propr. des dér. mono et diacétylés, de l'éth. méthyl. et de son dér. acétylé. Prod. de cond. de l'alc. avec l'acétone, 4, 1057, 1058 (*Zincke, Horst*).

— (Oxy-2-) (Alc.). Propr., dér. acétylé, éth. méthyl. Act. de NaOH, 4, 1057 (*Zincke, Horst*).

DYPRONE. Cond. avec la phénylazoi-mide, 4, 330 (*Dimroth, Marshall, Frisoni*). — Réduct. des oximes isom., 4, 692 (*Henrich*). — Cond. avec C⁶H⁵MgBr et C⁶H⁵MgBr, 4, 1147 (*Kohler*).

DYSPROSIUM. Poids atom., 3, III — Spectre d'étincelle ultra-violet. Propr. magnétiques, 3, 1177 (*Urbain*). — Sép. des terres yttriques, 4, 474. — Sép. par fractionn^t du bromate, 4, 836, 1115 (*James*).

E

EAU. Teneur normale, dos. et rôle dans les peaux et les cuirs, 3, 2, 166, 171 (*Nicoiardot*). — Dos. de NH³ dans les eaux, 3, 228, 362 (*Rouchès*). — Dos. de NO²H au moyen du nitron, 3, 347 (*Adam*). — Epurat. par emploi de la tourbe, 3, 528

(*Muntz, Lainé*). — Act. de l'émanation du radium, 4, 73 (*Ramsay*). — Purificat., 4, 143 (*Triele, Flade*). — Radioact. de div. eaux thermales, 4, 145 (*Engler, Sieveking*). — Radioact. des sources thermales de Wiesbaden, prés. de Ho, 4, 201 (*Henrich*). — Dos. de O dissous, 4, 333 (*Cronheim*). — Purificat., 4, 380 (*Schreib*). — Mesure de la dissoc., 4, 389 (*Lowenstein*). — Solub. de div. dér. halogénés, 4, 396 (*Rey*). — Solub. de div. gaz dans les mél. avec SO^4H^2 , 4, 397 (*Christoff*). — Solub. de l'ac. picrique. Infl. de div. sels et de div. non électrolytes, 4, 397 (*Levin*). — Tens. de vap., 4, 400 (*v. Juptner*). — P^t de f. des mél. avec les ac. formique et acétique, 4, 466 (*Kreman*). — Coeff. de dilat. des mél. avec SO^4H^2 , 4, 468 (*Kreman, Ehrlich*). — Act. sur Fe, 4, 570 (*Walker, Coderholm, Bent*). — Dos. de Ca dans les eaux d'alimentat. des chaudières, 4, 609 (*Hale*). — Dos. de Mn, 4, 612 (*Weston*). — Déterm. des phénols dans les eaux résiduelles du gaz, 4, 614 (*Skirrow*). — Déterm. dans les mat. alimentaires, 4, 621 (*Thorner*). — Purificat., 4, 627 (*Barlow, Lindgreen*). — Eau d'alimentat. des chaudières, purificat., 4, 627 (*Aufhauser*). — C^t d'ionisat. à div. temp., 4, 644 (*Kanolf*). — Teneur en As de la source Max à Durkheim, 4, 657. — Distribution des matières solubles entre l'eau et le sol, 4, 738 (*Camoron, Patten*). — Viscosité des mél. avec les alc. méthyl et éthyl., l'acétone, 4, 743 (*Jones, Mastor*). — Radioact. des eaux minérales de Durkheim, 4, 887 (*Ebler*). — Anal. de l'eau de la mer Rouge, 4, 901 (*Coppock*). — Rech. de traces d'humidité, 4, 951 (*Blitz*). — Rech. de Am par la méth. de Trillat et Turchet, 4, 955 (*Corsini*). — Déterm. de CO^2 et de la dureté, 4, 996 (*Noll*). — Applic. de la conduct. électr. à l'anal. des eaux, 4, 956 (*Poda*). — Dos. des mat. org. dans l'eau de mer et les eaux chlorurées, 4, 957 (*Donna*). — Act. de la lumière ultraviolette, 4, 965 (*Thiele*). — Déterm. de NH^3 et prés. de NH^4CH^3 dans les eaux naturelles, 4, 1019 (*Chastichkof*). — Dos. de CO^2 dans les eaux minérales, 4, 1102 (*Stransky*). — Dos. de Mn dans les eaux potables, 4, 1102 (*Engel*). — Dens. de vap. à haute temp., 4, 1172 (*Wartenberg*). — Infl. des sels de K sur le partage de NH^3 entre H^2O et CHCl_3 , de 1 entre H^2O et CS^2 , 4, 1234 (*Dawson*).

— Coeff. de partage de l'aniline entre le toluène et H^2O , 4, 1284 (*Riedel*). — Dissoc. de la vap., 4, 1285 (*Wartenberg*); 4, 1286 (*Nernst, Wartenberg*). — Dos. de CO^2 comb., 4, 1453 (*Lungu*). — Prés. de diméthylamine dans les eaux météoriques, 4, 1558 (*Charitichkof*). — Applic. de la méth. de clarificat. aux eaux d'égouts, 4, 1659 (*Fowler, Evans, Oddie*). — Valeur de la fosse septique dans la purificat. des eaux d'égouts, 4, 1660 (*Thompson*).

EAU OXYGÈNÉE. Etude de la catalyse, 3, 54 (*Duclaux*). — Act. des courants alt. à haute fréquence sur la déc. par Pt colloïd., 3, 56 (*Lebedeff*). — Vit. de déc. en prés. des chromates de K, 4, 146 (*Spitalsky*). — Décomp. par les sol. colloïdaux des métaux du platine, 4, 332 (*Paal, Amberger*). — Act. sur l'ion I, 4, 421 (*Bray*). — Act. sur CH^3O , 4, 577 (*Lyford*). — Réact. color. avec le molybdène, 4, 608 (*Bottel*). — Anal. gazométrique, 4, 612 (*Dehn*). — Act. sur l'ac. titanique, 4, 635 (*Faber*). — Titrage par les sels ferreux, applic. au dos. des nitrites, 4, 830 (*Mathewson, Calvin*). — Act. sur CNK, 4, 910 (*Massou*). — Act. de la lumière ultraviolette, 4, 965 (*Thiele*). — Form. par act. de l'ozone sur div. bases, 4, 987 (*Manchot, Kampschulte*). — Act. sur $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$, cinétique et catalyse, 4, 1106 (*Abel*). — Pile à H^2O^2 , 4, 1110 (*Barnes, Shearer*). — Déc. catalyt. sous de fortes pressions de O, 4, 1112 (*Spear*). — Cinétique de la réact. avec CrO^3 , 4, 1181 (*Spitalsky*). — Form. dans div. circonstances, 4, 1395 (*Fischer, Rings*). — Form. par act. de l'effluve sur CO ou CO^2 humides, 4, 1395, 1396 (*Löh*).

EBULLIOSCOPE. Emploi de COCl^2 , $\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}$, SO^2 , 4, 750 (*Bockmann*). — Ebulliosc. dans les ac. acétique, formique, propionique, butyrique, 4, 1294 (*Bockmann*). — Elevat. anormale du p^t d'éb. d'une sol. étendue et état moléc. du dissolvant, 4, 1295 (*v. Laar*).

EDESTINE. Act. sur l'éth. acétylacétique, 4, 301 (*Pollak*). — Act. de NaOH, hydrol., 4, 1165 (*Traxl*). — Act. des sucs gastrique et pancréatique, 4, 1335 (*Abderhalden, Gigon*). — Comb. avec la clupéine, 4, 1346 (*Hunter*). — Act. de div. colloïdes sur l'act. de la pepsine, 4, 1377 (*Pincussohn*).

EDESTINE (DÉSAMINO-). Prép., hydrol., 4, 1165, 1166 (*Traxl*).

EKSANTALANE (BICYCLO-). Prép., propr., 4, 273 (*Semmler, Bode*).

— — (NOR-). Prép. à part du nortri-cycloeksantalane; propr., 4, 273 (*Semmler, Bode*).

EKSANTALANE (TRICYCLO-) (NOR-). Form. à part. de l'ozonide du santalol. Propr., isomérisat., 4, 272, 273 (*Semmler, Bode*).

EKSANTALIQUE (BICYCLO-) (AC-). Form. à part. de l'ac. tricycloeksantalique. Propr., éth. méthyl., réduct., 4, 272 (*Semmler, Bode*).

— — (HYDRO-) (DI-) (AC-). Prép., propr., éth. méthyl., 4, 273 (*Semmler, Bode*).

EKSANTALIQUE (TRICYCLO-) (AC-). Form. par oxydat. du santalol, propr., dér., réduct., isomérisat., 4, 271, 272 (*Semmler, Bode*).

EKSANTALIQUE (TRICYCLO-) (ALD-). Form. par oxydat. du santalol, propr., dér., 4, 272 (*Semmler, Bode*).

EKSANTALOL (BICYCLO-). Prép. à part. de l'ac. bicycloeksantalique, propr., 4, 272 (*Semmler, Bode*).

— — (HYDRO-) (DI-). Prép., propr., 4, 273 (*Semmler, Bode*).

EKSANTALOL (TRICYCLO-). Form. par réduct. de l'ac. tricycloeksantalique. Propr., isomérisat., 4, 272, 273 (*Semmler, Bode*).

ELASTINE. Hydrol., 4, 1484 (*Fischer, Abderhalden*).

ELASTINE (HÉMI-). Comb. avec la clupéine, 4, 1346 (*Hunter*).

ELATERIDINE. Form. à part. de l'élatérine, 4, 1476 (*Hemmelmayer*).

ELATERINE. Propr., formule, 4, 1476 (*Pollak*). — Poids moléc., formule, dér. bromé, dihydrazone. Act. de NO^2H^2 , de KOH, 4, 1476 (*Hemmelmayer*).

ELATERIQUE (AC-). Form. à part. de l'élatérine, 4, 1476 (*Hemmelmayer*).

ELECTRICITÉ. Act. des courants alt. à haute fréquence sur la déc. de H^2O^2 par Pt colloïd., 3, 56 (*Lobedeff*). — Perte négative du Pt, du Ca chaud et de la chaux dans div. gaz, 4, 68 (*Horton*). — Propr. thermoélectr. de div. alliages, 4, 96 (*Toutourine*). — Potentiel de l'électrode à O, 4, 406 (*Lewis*). — Vitesse des ions, 4, 745 (*Carroll*). — Pile à H^2O^2 , 4, 1110 (*Barnes, Shearer*). — Théorème des f. é. m. dans les syst. à plusieurs phases et dans les syst. non aqueux à une seule phase, 4, 1295 (*Abel*). — Polarisation galvanique d'une cathode mercurielle, 4, 1295 (*Lewis, Jackson*).

ELECTROCHIMIE. Applic. à la chimie industrielle, 4, 1457 (*Tucker*). — Fabricat. du ferrochrome au four élect., 4, 1459 (*Calberla*).

ELECTROLYSE. Réduct. électrol. de l'indigo, 3, 525 (*Chaumat*). — Electrol. des chlorures alcalins, 3, 532-543. — Industrie des alcalis électrolytiques. Théorie du procédé à cloche, 3, 1057, 1109 (*Brochet*). — Electroréduct. de NH^2OH et de NO^2H , 4, 2 (*Flaschner*). — Tens. de polarisation des sol. de NO^2Ag , 4, 75 (*Wilkinson, Gillett*). — Infl. de div. facteurs sur la pption électrolyt. de Zn, 4, 76 (*Snowdon*). — Réduct. électrol. de l'ac. urique, 4, 241 (*Tafel, Houseman*). — Dépôt électrol. des alliages Ni-Zn, 4, 337 (*Schoch Hirsch*). — Vitesse de dépôt électrol. de Zn, 4, 338 (*Frery*). — Fabricat. des chlorates et hypochlorites avec cathode de Mg, 4, 378 (*Betts, Sherry*). — Réduct. électrol. de l'azobenzène avec cathode rotat. de Pt, 4, 408 (*Farup*). — Réduct. électrol. de la succinimide avec électrodes de Pb, 4, 409 (*Tafel, Emmert*). — Causes du mauvais nickelage, 4, 629 (*Calhane, Gam-mage*). — Troubles anodiques dans l'électrol. des sels fondus, 4, 644 (*Arndt, Willner*). — Electrol. du glycolle, 4, 660 (*Kuhling*). — Réduct. électrol. des toluènes dinitrés 2.6 et 2.4, 4, 668 (*Brand, Zoller*). — Réduct. électrol. de la nitro-2-acétanilide, 4, 668 (*Brand, Stohr*). — Réduct. électrol. de l'éth. benzylacétalacétique, 4, 693 (*Tafel, Hahl*). — Electrol. de div. chlorures métall. avec cathode de Mg et anode rotat. en Ag, 4, 731 (*Mc Cutcheon, Smith*). — Corrosion électrol. des laitons, 4, 733 (*Lincoln, Klein, Howe*). — Electrol. des sol. de chlorure d'or et de cyanure double de K et Au. Dissol. et passivité des anodes d'or, 4, 772 (*Cohn, Jacobson*). — Réduct. électrol. de l'ac. oléique avec div. cathodes, 4, 986, 987. — Réduct. électrol. de div. huiles, de div. comp. non saturés, 4, 988 (*Fokine*). — Electrol. des hyposulfites alcooliques, 4, 1058 (*Price, Twiss*). — Corrosion électrol. des alliages Cu-Al, 4, 1107 (*Rowland*). — Dépôt galvanique et anal. électrol. de Cu, Ag, Au, Ni, Sn, Zn, 4, 1110 (*Bancroft*). — Electrol. de LiCl en sol. acétonique ou pyridique, 4, 1111 (*Patten, Mott*). — Dissol. électrol. du noir de Pt dans HCl, 4, 1117 (*Weber*). — Réduct. électrol. du mél. de benzène et d'ac. lévulique, 4, 1151 (*Emmert*). — Electrol. de div. ac. dér. des sucres, 4, 1312 (*Neuberg*). — Prép. électrol. de CHCl^2 , 4, 1392 (*Trekhtinsky*). — Oxydat.

- électrol. de la diphenylamine, **4**, 1559 (*Ouchakof*). — Act. du courant sur le suc d'expression de levure, **4**, 1572 (*Resenschek*). — Act. des courants alt. sur l'act. hydrol. de l'amylase de l'orge et des ac. minéraux, **4**, 1575 (*Lebedew*). — Sép. électrol. de Sn d'avec Mn, Fe, Cr, **4**, 1590 (*Pouchinc*). — Electrol. de l'acétone et de l'éthylméthylcétone avec cathode de Hg, **4**, 1651 (*Tafel*).
- ÉLÉMENTS.** Isomorphisme, **4**, 194. — Propr. des éléments de se combiner entre eux, **4**, 737 (*Tammann*). — Chal. spécif. atomique, loi de Dulong et Petit, **4**, 752 (*Lewis*). — Sur la dissol. des métaux, **4**, 1282 (*Ericson-Auren, Palmaer*).
- ELLAGIQUE (Ac.)**. Form. par oxydat. du pentacétyltannin, **4**, 258. — Form. par oxydat. du tannin par $S^{+}O^{+}H^{+}$, **4**, 920 (*Nierenstein*). — Propr., constit., **4**, 1638 (*Alpers*).
- EMANOSOL.** Nouv. prod. pharmaceutique, **4**, 1598 (*Flury*).
- ÉMÉRALDINE.** Form. à part. de la quino-*phenyldiamine* ou de la *p*-phénylène-diamine. Propr., sulfate, chlorh., réduct., oxydat. Transf. en noir d'aniline, **4**, 691 (*Willsaetter, Moore*). — Prép., **4**, 1407 (*Nover*).
- EMODINE.** Prés. dans l'huile des graines de nerprun, **4**, 908 (*Krassousky*). — Constit. de l'éth. monométhyl., **4**, 1071 (*Perkin*).
- EMULSINE.** Prés. dans le Bourgou, **3**, 742 (*Perrot, Tassilly*).
- ENCRE.** Nature des zones non absorbantes produites par les taches d'encre sur le papier buvard, **4**, 632 (*Beadle, Stevens*).
- ENDOTRYPTASE.** Voy. DIASTASES.
- ENGRAIS.** Fabricat. de tankage et azotine, **4**, 379. — Infl. sur la composition de la farine, **4**, 1380 (*Snyder*).
- ENTÉRINE.** Prép., **4**, 1598 (*Flury*).
- EOSINE.** Examen ultramicroscop. des sol., **3**, 1091 (*Pelet-Jolivet, Wild*). — Prép. et propr. des dér. oxy, méthoxy et diméthoxy, **4**, 926 (*Friedl, Weizmann, Wyler*).
- ÉPHÉDRINE.** Transf. en pseudoéphédrine, **4**, 1644 (*Schmidt, Emde*). — Constit., **4**, 1644, 1645 (*Emde*).
- ÉPHÉDRINE (MÉTHYL-).** Déc. du méthylhydrate, **4**, 1644 (*Emde*).
- ÉPHÉDRINE (PSEUDO-).** Form. à part. de l'éphédrine, **4**, 1644 (*Schmidt*). — Form. à part. de l'éphédrine. Propr., chlorh., méthylat., **4**, 1644 (*Emde*). — — (MÉTHYL-). Prép. propr., dér., **4**, 1644 (*Emde*).
- ÉPICHLORHYDRINE.** Cond. avec le phénol, le *p*-crésol, **4**, 8 (*Cohn, Plohn*).
- Coeff. de frottement interne, solub. de $(C^2H^5)^4NI$ et cond. élect. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*).
- EQUILIBRES CHIMIQUES.** Equil. dissimulés dans la section PX d'un syst. binaire résultant de la prés. d'une matière solide, **4**, 389 (*Smits*). — Nouv. méth. pour l'étude des equil. gazeux à haute temp., **4**, 389 (*Lowenstein*). — Equil. des syst. gazeux homogènes, **4**, 466 (*Falk*). — Méth. pour déterm. l'équil. en sol. aq. des amines, pseudo-ac., pseudo-bases, lactones, **4**, 882 (*Moore*). — Equil. entre les phases liq. et cristallines, **4**, 961 (*Pavlof*). — Représentat. graphique des equil. entre les ac. et les bases en sol., **4**, 1473 (*Henderson*).
- ERBIUM.** Sép. des terres yttriques, **4**, 474 (*James*). — Prép. du silicate, propr., **4**, 758 (*Gerstein*). — Sép. par fractionn. du bromate, **4**, 836, 1115 (*James*). — Purificat., poids atom., dens. de l'oxyde, **4**, 976 (*Hofmann, Burger*). — Sép. des terres de la gadolinite, **4**, 1036 (*Bettendorf*).
- EREPSINE.** Prés. dans le pancréas, **4**, 46 (*Vernon*). — Prés. dans les prép. de chymosine, **4**, 1355 (*Bang*).
- ERGOSTÉRINE.** Propr., **3**, 853 (*Tanret*). — Extract. du seigle ergoté, **4**, 1635 (*Kraft*).
- ERGOTININE.** Extract. du seigle ergoté, propr., transf. en hydroergotinine, **4**, 1635 (*Kraft*). — Formule, **4**, 1648 (*Barger, Deeble*).
- ERGOTININE (HYDRO-).** Extract. du seigle ergoté. Propr., **4**, 1635 (*Kraft*).
- ERGOTOXINE.** Formule, **4**, 1648 (*Barger, Deeble*).
- ERIODYCTIONONE.** Ident. avec l'homoériodyctol, **4**, 175 (*Power, Tutin*). — Fusion alcaline, oxydat., pyrogénat., hydrazone, méthylat., constit., **4**, 506 (*Mossler*).
- ERIODYCTOL.** Propr., act. de l'anh. acétique. Relat. avec l'homoériodyctol, **4**, 175 (*Power, Tutin*).
- ERIODYCTOL (HOMO-).** Propr., dér. sodé. Dédoubl. en phloroglucine et ac. férulique, constit., **4**, 175 (*Power, Tutin*).
- ERUCIQUE (Ac.)**. Prés. du glycéride dans l'huile de navette, **4**, 774 (*Fanto, Stritar*). — Prés. de diérucine dans l'huile de colza, **4**, 1125 (*Reimer*). — Extract. de l'huile de foie de morue, éth. méthyl., **4**, 1480 (*Bull*).
- ERYTHRITE.** Réact. color. avec l'huile de Sésame, **3**, 992 (*Neig*). — Infl. sur la solub. de N et H dans H^+O , **4**, 1301 (*Hufner*).

ERYTHRITE (PENTA-) Cond. de la tétrabromhydrine avec l'éth. malonique sodé. Mono, di, tri et tétrachlorhydrines, propr., 4, 810 (*Focht*).

ERYTHROSIQUE (Ac.). Transf. en ald. glycérique par électrol., 4, 1312 (*Neuberg*).

ERYTHROSE. Form. par électrol. de l'ac. arabonique, 4, 1312 (*Neuberg*).

ESSENCES. Propr. et compos. de l'essence de Magnolia Kobus D. C., 3, 361. — Prép. et comp. de l'essence de Tetraether polyantha var. citrata, 3, 383 (*Charabot, Laloue*). — Constituants de l'essence d'American penny-royal, 4, 174 (*Barrowcliff*). — Propr. du camphène de l'essence d'abies sibirica, 4, 318 (*Schindelmeyer*). — Constituants de l'essence de Thuya plicata, 4, 301 (*Blasdale*). — Act. de la phloroglucine et de HCl sur les essences renfermant le groupe allyle, 4, 958 (*Kobert*). — Essence de Pinus serotina, 4, 1335 (*Herty, Dickson*). — Pouv. rot. et dens. de div. essences vendues sur les marchés d'extrême-orient, 4, 1600 (*Ossendovsky*).

Voy. BASILIC, CARDAMOME, ESTRAGON, EUCALYPTUS, LAVANDE, MARJOLAINE, MUSCADE, PILEA, SANTAL, TÉRÉBENTHINE.

ESTON. Composit., 4, 1587 (*Flury*).

ESTRAGOL. Fixat. de IOH, transf. en monoiodhydrine et méthylodhydrine, 3, 321, 322. — Transf. en iodydrine, propr.; prép. et propr. de l'oxyde, 3, 322, 323, 325. — Transf. en méthylodhydrine, const. de celle-ci, 3, 327. — Propr. phys., teneur dans l'essence d'estragon, 3, 332, 334 (*Daufresne*).

ESTRAGOL (PSEUDO-). Voy. ANISOL (PSEUDOALLYL-4-).

ESTRAGON (ESSENCE D') Prés. de l'ald. p-méthoxycinnamique, 3, 221. — Composit., 3, 330 (*Daufresne*). — Constit. du comp. lévogyre (ald. p-méthoxy- α ou p-oxy-phénylpropionique, 3, 656 (*Daufresne, Flament*).

ETAÏN. Rech. et dos. de traces de Zn en prés. de Sn, 3, 114 (*Bertrand, Javillier*). — Act. sur NaOCl, 3, 537 (*Brochet*). — Applic. de SnCl⁴ au dos. des vanadates, 3, 626 (*Warynski, Mdivani*). — Catal. des alc. prim. par SnO, 3, 802 (*Sabatier, Mailhe*). — Alliages Sn-As, 4, 94 (*Gemtchoujny*). — Propr. thermo-électr. des alliages Sn-Cu, 4, 96 (*Toutourine*). — Alliages Sn-Ag, 4, 149 (*Petrenko*). — Alliages Sn-Pb, Sn-Bi, Sn-Cd, Sn-Pb-Cd, Sn-Cd-Bi, 4, 151 (*Scoffell*). — Propr. des alliages Fe-Sn, 4, 154 (*Isaac,*

Tammann). — Sulfates doubles stanniques de div. métaux, 4, 211 (*Weinland, Kühl*). — Alliages Sn-Pb, 4, 216 (*Darwinckel*). — Alliages Pb-Mg-Sn, 4, 217 (*v. Vegesack*). — Sép. de Cd, 4, 287 (*Jannasch, Heimann*). — Dos. de Hg en prés. de Sn, 4, 336 (*Kobb, Feldhofen*). — Dos. dans les alliages, 4, 336 (*Low*). — Solub. des chlorures dans HCl, HBr, HI, H²S liq., 4, 420 (*Mc Intosh, Archibald*). — Act. réductrice de SnCl⁴ sur As²S³ et As²S⁵, 4, 426 (*Ehrnfeld*). — Dos. électrol. avec anode rotat., 4, 559 (*Witmer*). — Transf. des sels stanneux en stanniques en prés. de V²O⁵, 4, 569 (*Naumann, Mosser, Lindenbaum*). — Oxydat.; oxydat. des alliages Sn-Cu, 4, 571 (*Jordis, Rosenhaupt*). — Alliages Sn-Te, 4, 572 (*Fay*). — Déterm. volum. au moyen de CrO³K², 4, 612 (*Reynolds*). — Emploi comme cathode dans l'anal. électrol. de Zn, Cu, Ag, Cd, Ni, 4, 612 (*Sherwood, Allemann*). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, 4, 731 (*Mc Cutcheon*). — Electrol. du chlorure avec cathode de Hg et anode rotative d'Ag, 4, 731 (*Mc Cutcheon, Smith*). — Solution dans NH³ liq., 4, 741 (*Kraus*). — Alliages Sn-Sb, Sn-Mn, 4, 766 (*Williams*). — Dissoc. de SnS² en SnS et S dans le vide cathodique, 4, 768 (*Damm, Krafft*). — Cryoscopie de SnI⁴ dans SbCl³, 4, 771 (*Beckmann*). — Constit. de l'amalgame, 4, 772 (*Phail-Smith*). — Sensibilité de div. réactions, 4, 831 (*Emich*). — Poids spécif. du fluostannate de Zn, 4, 863 (*Gossner*). — Act. de AsH³ sur les sol., 4, 892 (*Reckleben, Lockermann, Eckardt*). — Act. du nitrate d'Ag sur SnO², 4, 979 (*Biltz, Zimmermann*). — Act. de KNH² sur SnI⁴. Ammonioannate de K, 4, 979 (*Fitzgerald*). — Anal. électrol. et dépôt galvanique, 4, 1110 (*Bancroft*). — Alliages avec Pb, Sb, Cu, Ag, Au, Mn, Fe, 4, 1174 (*Pouchino*). — Alliages Sn-K, 4, 1196 (*Smith*). — Act. du sulfostannate de Na sur le chloracétate; act. de SnCl⁴ sur l'ac. thioacétique, 4, 1207 (*Holmberg*). — Applic. de SnCl⁴ et SnBr⁴ à la réduct. des dér. nitrés, 4, 1318, 1319 (*Goldschmidt, Sunde*). — Applic. de SnO²NaH à la réduct. des dér. nitrés, 4, 1320 (*Goldschmidt, Eckardt*). — Act. de NH³, 4, 1396 (*Henderson, Galletly*). — Déterm. de P dans Sn phosphoreux, 4, 1453 (*Gemmell, Archbutt*). — Prép. et emploi de SnCl⁴ dans

la teinture de la soie, **4**, 1469 (*Sperry*). — Sép. électrol. de Mn, Fe, Cr, **4**, 1590 (*Pouchine*).
ETHANE. Form. par act. de la lumière sur la sol. aq. de méthyléthylcétone, **4**, 649 (*Giamician, Silber*). — Déc. par Al, **4**, 901 (*Kusnotzow*). — Form. à part. des iodures d'éthyle, de méthyle, **4**, 980, 981 (*Kahan*). — Form. par act. de l'effluve sur le méthane, **4**, 1118 (*Løeb*). — (*Bromo-1.1.2.2-*) (*Tétra-*). Act. sur le toluène et $AlCl_3$, **3**, 1050 (*Lavaux*).
 — (*Bromo-*) (*Tri-*). Form. par act. de la chaleur sur les bromures d'éthylène et d'éthylidène, **4**, 1040 (*Sokownin, Zinowski*).
 — (*Chloro-*) (*Penta-*). Emploi comme solvant d'extraction, **4**, 390.
 — (*Chloro-1.1.2.2-*) (*Tétra-*). — Emploi comme solvant de Cl, des graisses, huiles, résines, etc., **4**, 390.
 — (*Nitro-*). Cond. avec $i-C_2H_5ZnI$, C_2H_5ZnI , C_2H_5MgI , C_2H_5MgI , **4**, 1317, 1318 (*Borad*).
ETHANE-TÉTRACARBONIQUE-1.1.2.2 (Ac.). Form. de l'éth. par act. de C_2H_5ONa et $CHCl_3$ sur l'éth. chloromalonique, **4**, 265 (*Kötz, Zörnig*).
ETHÉNYLAMIDOXIME. Prép., propr. et dér. des dér. mono, di et trichloré, oximiné, chloroximiné, iodé, **4**, 119, 120 (*Steinkef, Bohrmann*).
ETHERS-OXYDES. Méth. générale de prép., **3**, 254 (*Hamonet*).
ETHYLAMINE. Cond. avec l'oxyde de mésityle, **4**, 107 (*Kokn, Morgens-tern*). — Act. sur les anthraniles subst., **4**, 520 (*Bogert, Sell*). — Act. sur l'isatine et ses dér. subst., **4**, 550, 551 (*Hallinger*). — Cond. élect. des sol. de $AgNO_3$, $LiCl$, NH_4Cl , **4**, 646 (*Shinn*). — Solub. de Li, **4**, 741 (*Kraus*). — Act. sur les sels de Cu, Ag, Pt, **4**, 856 (*Tchougaf*). — Oxydat. en ald. par PbO_2 , **4**, 1552. — Act. sur le réact. de Nessler, **4**, 1553 (*Charitchkof*).
ETHYLAMINE (Di-). Cond. avec l'alc. méthoxy-4-phényl- α -isopropylque γ -iodé, **3**, 221 (*Daufresne*). — Act. sur le β -chlorotriéthylcarbinol, **3**, 283 (*Maire*). — Cond. avec l'iodhydride de l'estragol, **3**, 325 (*Daufresne*). — Cond. avec les éth. chloracétique β -chloropropionique, **3**, 368, 376 (*Gault*). — Cond. avec la vinyléthylcétone, **3**, 344 (*Blaise, Maire*). — Camphocarbonate, **3**, 1052 (*Minguin*). — Sels du diméthylglyoximine-cobalt-diéthylamine, **4**, 93 (*Tchougaf*). — Diéthylamide pyruvique, **4**, 235 (*Wohl, Lips*). — Act. sur les sels de Cu, Ag, Pt, **4**, 856 (*Tchougaf*). — Prép. et

propr. du sulfhydrate et du carbonate, **4**, 1404 (*Peters*). — Act. sur div. dér. dibromés, **4**, 1553 (*Solovina*). — Réact. color. avec l'acétone et le nitroprussiate de Na, **4**, 1592 (*Charitchkof*).
ETHYLAMINE (Tri-). Etude du transport des ions dans les sol. bromhydriques, **4**, 420 (*Steele*). — Chaleur d'add. à C_2H_5MgI , **4**, 463 (*Tchélintzof*). — Act. sur les sels de Cu, Pt, Ag, **4**, 856 (*Tchougaf*). — 3^e d'ionisation vraie et c^e d'hydratation, **4**, 883 (*Moore*). — Tens. de vap. des mél. avec l'eau. C^{oo} physiques et constit. de la base liquide, **4**, 1025 (*Lattey*). — Prép. et propr. du sulfhydrate, **4**, 1404 (*Peters*).
ETHYLAMMONIUM (Tétra-). Destinée du bromure dans l'organisme animal, **4**, 961 (*Hildebrandt*). — Ebulioscopie de l'iode dans la pyridine, **4**, 401 (*Walden, Centnerszwer*). — Solub., conduct. élect. et poids moléc. dans div. solvants org., **4**, 493, 404, 405 (*Walden*). — Hexahydrate de l'hydrate, **4**, 909 (*Crichton*).
ETHYLAZAUROLIQUE (Ac.). Propr., dér. dibenzoylé. Prép. et propr. du dér. hydroxylé, transf. en oxyleucaczone, dér. dibenzoylé, **4**, 1053, 1054 (*Wieland*).
ETHYLCARBYLAMINE. Comb. avec $CuCN$, **4**, 445. — Comb. avec $COCl_2$, $FeCl_3$, $FeCl_3$, **4**, 1316 (*Hofmann, Bugge*).
ETHYLCÉTONE (Di-). Prép. du dér. β -chloré par cond. du chlorure de β -chloropropionyle avec C_2H_5ZnI . Propr., transf. en cétone vinyllée, **3**, 268, 270 (*Blaise, Maire*). — Semicarb. du dér. β -chloré, transf. en éthylcarbamyldiazoline, **3**, 274, 275. — Act. de l'hydroxylamine sur le dér. β -chloré, transf. en éthylisoxazoline, **3**, 276. — Act. de la phénylhydrazine sur le dér. β -chloré, transf. en méthyl-3-phényl-1-pyrazoline, **3**, 277, 278. — Act. de l'hydrazine sur le dér. β -chloré, transf. en éthyl-3-pyrazoline, **3**, 278. — Prép. des dér. β -bromé et α - β -dibromés à part. de la vinyléthylcétone, **3**, 281. — Act. de C_2H_5I sur le dér. β -chloré, **3**, 282. — Fixat. de CNH sur le dér. β -chloré, **3**, 284 (*Maire*). — Cond. du dér. β -chloré avec l'éth. acétylacétique, **3**, 415 (*Blaise, Maire*). — Cond. du dér. β -chloré avec l'acétylacétone sodée, **3**, 421. — Cond. du dér. β -chloré avec l'éth. malonique sodé, **3**, 423. — Prép., propr. et dér. des dér. β -diéthylaminé, β -pipéridiné et β -propylaminé, **3**, 544, 546, 549. — Cond. du dér. β -chloré avec l'aniline, **3**, 657. 662

- (Blaise, Maire). — Form. par catal. de l'ac. propionique, **3**, 802, 825 (*Senderens*). — Act. de CaC^2 , **3**, 805, 833 (*Bodroux, Taboury*). — Prép. de la pinacone corresp.; act. de SO^4H^2 ét., propr. de la phorono corresp., **4**, 111 (*Samec*). — Prép. et propr. du diacétal, **4**, 1127 (*Reitter, Hess*). — Form. à part. de l'amide diéthylbromacétique, **4**, 1128 (*Mossler*). — Cond. avec $\text{IMgC}\equiv\text{CMgI}$, **4**, 1204 (*Iotsitch*).
- ETHYLÉTONE (MÉTHYL-). Prép. du dér. β -chloré par cond. du chlorure de β -propionyle avec CH^2ZnI . Propr., transf. en cétone vinylée, **3**, 268, 270 (*Blaise, Maire*). — Semicarb. du dér. β -chloré, transf. en méthyl-carbamylpyrazoline, **3**, 274, 275. — Act. de l'hydroxylamine sur le dér. β -chloré, transf. en méthylisoxazoline, **3**, 276. — Act. de la phénylhydrazine sur le dér. β -chloré, transf. en méthyl-3-phényl-1-pyrazoline, **3**, 277, 278. — Act. de l'hydrazine sur le dér. β -chloré, transf. en méthyl-5-pyrazoline, **3**, 278 (*Maire*). — Act. de CaC^2 , **3**, 804, 831 (*Bodroux, Taboury*). — Cond. avec l'iodothio-phène-Mg, **3**, 1053 (*Thomas*). — Form. par déc. catalyt. de l'alc. butylique-2, **4**, 223 (*Ipatiew, Sdzitowiecki*). — P^t de f., **4**, 299 (*Guttman*). — Act. de la lumière sur la sol. aq., **4**, 619 (*Ciamician, Silber*). — Réduct. catalyt. sous pression, **4**, 846 (*Ipatiew*). — Transf. en diacétyle, **4**, 852 (*Diels, Stephan*). — Cond. avec le bromure de Mg-isoamyle-tert., **4**, 981 (*Konovalof, Miller, Tichtchenko*). — Form. par cond. du chlorure d'acétyle avec $\text{ZnI}(\text{C}^2\text{H}^3)$, **4**, 1018 (*Iotsitch*). — Prép. et propr. du diacétal, **4**, 1127 (*Reitter, Hess*). — Act. de NH^3 , **4**, 1241, 1242 (*Traube*). — Electrol. avec cathode de Hg, **4**, 1651 (*Tafel*).
- ETHYLÉTONE (VINYL-). Voy. VINYLÉTONE (ETHYL-).
- ETHYLCYANAMIDE. Prép., **4**, 778 (*Mc Kee*).
- ETHYLCYANAMIDE (DI-). Prép., propr., **4**, 778 (*Mc Kee*).
- ETHYLE (Azotate). Cond. avec C^2H^3 , le toluène, l'ald. benzoïque et AlCl^3 . — Act. sur AlCl^3 , **3**, 727 (*Bædtker*). — Coeff. de frottement interne, solub. de $(\text{C}^2\text{H}^3)^4\text{NI}$ et cond. élect. des sol., **4**, 403 (*Walden*).
- ETHYLE (Bromure). P^t de f., **4**, 299 (*Guttman*). — Tens. de vap. et solub. dans l'eau, **4**, 396 (*Rex*). — Act. sur CrO^4Ag^2 , **4**, 431 (*Jacques*). — Form. par act. de la chaleur sur les bromures d'éthylène et d'éthylène, **4**, 1040 (*Sokownin, Zniewsk*). — Prép., **4**, 1148 (*Norris*). — Infl. catal. sur la dissol. de Mg dans l'alcool, **4**, 1200 (*Salkind*).
- ETHYLE (Chlorure). Dos. de petites qqtés, **3**, 347 (*Nicloux*). — Dos. dans le sang, **3**, 348 (*Nicloux, Camus*). — Vitesse de form. à part. de l'alcool et de HCl, **4**, 78 (*Kailan*). — C^{te} ébullioscopique et chal. de vap., **4**, 750 (*Beckmann*). — Prép., **4**, 1148 (*Norris*).
- ETHYLE (Chromate). Format., **4**, 432 (*Jacques*).
- ETHYLE (Disulfure). Comb. avec C^2H^3 en prés. de Hgl, **4**, 909 (*Hildtich, Smiles*). — Prép. par électrol. de l'hyposulfite d'éthyle. Propr., **4**, 1058, 1059 (*Price, Twiss*).
- ETHYLE (Fluorure). Tens. de vap., **4**, 400 (*v. Juptner*).
- ETHYLE (Hyposulfite). Electrol., **4**, 1058 (*Price, Twiss*).
- ETHYLE (Iodure). P^t de f., **4**, 299 (*Guttman*). — Tens. de vap. et solub. dans l'eau, **4**, 396 (*Rex*). — Comb. avec le disulfure d'éthyle, 1 sulfure de benzyle, en prés. de Hgl¹, **4**, 909 (*Hildtich, Smiles*). — Act. de la chaleur, seule ou en prés. de Zn, **4**, 980 (*Kahan*). — Prép., **4**, 1148 (*Norris*). — Act. sur le phosphite triéthyl., **4**, 1176 (*Arboussof*). — Infl. catalyt. sur la dissol. de Mg dans l'alcool, **4**, 1200 (*Salkind*).
- ETHYLE (Phosphite). Prép. des di et triéthers, propr., **4**, 848, 849. — Comb. avec CuCl , CuBr , CuI , propr., **4**, 973. — Act. de C^2H^3 , de CH^2 de C^2H^3 , **4**, 1176 (*Arboussof*).
- ETHYLE (Sulfate). Vit. de saponification en prés. d'eau et d'ac. ét., act. de HCl, **4**, 2 (*Kreman*). — Coeff. de frottement interne, solub. de $(\text{C}^2\text{H}^3)^4\text{NI}$ et cond. élect. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*).
- ETHYLE (Sulfite). Coeff. de frottement interne, solub. de $(\text{C}^2\text{H}^3)^4\text{NI}$ et conduct. élect. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*).
- ETHYLE (Sulfure). Form. par déc. de la viande, **4**, 735 (*Winton, Bailey*).
- ETHYLE (Oxyde). Solub. de div. copals, **3**, 459 (*Coffignier*). — Déshydrat. catalyt., **3**, 802, 823, 824 (*Senderens*). — Chal. de combin. avec les comp. organo-Mg, **4**, 189 (*Tchékintzel*). — Act. de l'eau sur les éthers de MgBr^2 et Hgl¹, **4**, 190 (*Menschutkin*). — Cinétique de la form. par les dialcoylsulfates et l'ac. absolu, **4**, 201 (*Kreman*). — P^t de f., **4**, 299 (*Guttman*). — Act. des vap. sur la levure pressée, **4**, 376 (*Herzog, Hærth*). — Mesures calo-

- rimétriques, **4**, 389, 390 (*Schukarew*). — Solub. dans CO_2 liq., **4**, 398 (*Buchner*). — Temp. et pressions critiques de l'éth. et des sol. de triphénylméthane et de phénanthrène, **4**, 399 (*Centnortzwer, Pakalnet*). — Etude du transport des ions dans les sol. bromhydriques, **4**, 420 (*Stoelo*). — Chal. d'add. à $\text{C}^2\text{H}^2\text{MgI}$, **4**, 463 (*Tchelintzef*). — Cond. du dér. chloré $\alpha.\beta$ avec ZnICH^2 et ZnIC^2H^2 , **4**, 1018 (*Iotsitch*). — Chaleur de form. de $\text{C}^2\text{H}^2\text{O.HBr}$, **4**, 1109 (*Mc Intosh*). — Éthérates de MgBr^2 , **4**, 1130 (*Menschutkin*). — Diéthérates des comp. organo-Mg, **4**, 1130 (*Tchélinzef*). — Comb. avec AlBr^3 , propr., **4**, 1201, 1202. — Conduct. des mél. avec Br, **4**, 1291, 1545 (*Plotnikow*). — Cond. du dér. dichloré $\alpha.\beta$ avec div. organo-Mg, **4**, 1322 (*Houben, Fuhrer*). — Cond. du dér. $\alpha.\beta$ -dichloré avec le bromure d'isopropylacétylène-Mg, **4**, 1544 (*Kalinine*). — Cond. du dér. $\alpha.\beta$ -dichloré avec le phénylacétylène bromo-Mg, **4**, 1558 (*Iotsitch*). — Cond. avec AlBr^3 , **4**, 1603 (*Plotnikow*). — Elévat. de temp. par mél. avec CHCl^3 et CHBr^3 , **4**, 1603 (*Rosenthaler*).
- ETHYLÈNE**. Form. par catalyse de l'oxyde d'éthyle, de l'acétate et de l'oxalate d'éthyle, **3**, 802, 824. — Form. à part. de l'alc. par catalyse au moyen de SiO^2 et Al^3O^3 , **3**, 183, 198, 201 (*Senderens*). — Relat. entre le coeff. de solub. et le frottement interne du solvant, **4**, 395 (*Winkler*). — Relat. entre les propr. optiques et la constit., **4**, 651 (*Bruhl*). — Act. de la chaleur sous pression, **4**, 845 (*Ipatiew*). — Décomp. par Al, **4**, 901 (*Kusnetzow*). — Form. à part. des iodures d'éthyle et de méthyle, **4**, 980, 981 (*Kahan*). — Act. de l'effluve, **4**, 1118 (*Iovitchitsch*).
- (*Bromo-*) (*Tétra-*). Form. par oxydat. du dibromiodoéthylène, **4**, 773 (*Lawrie*).
- (*Bromo-1-diiodo-2-2-*). Form. à part. du bromacétylidène, propr., **4**, 773 (*Lawrie*).
- (*Bromo-1.1-diiodo-2.2-*) (*Di-*). Form. à part. du dibromacétylidène. Propr., **4**, 773 (*Lawrie*).
- (*Bromo-1.1-iodo-2-*) (*Di-*). Form. à part. du dibromacétylidène, propr., oxydat., transf. en oxyde de phényle-dibromovinyle, **4**, 773 (*Lawrie*).
- (*Chloro-*). Form. par catal. du chlorure d'éthylène, **3**, 802, 828 (*Senderens*).
- (*Chloro-1.2-*) (*Di-*). Emploi comme solvant d'extraction, **4**, 380.
- (*Chloro-*) (*Tétra-*). Emploi comme solvant d'extraction, **4**, 380.
- (*Chloro-*) (*Tri-*). Emploi comme solvant d'extraction, **4**, 380.
- (*Iodo-*) (*Tétra-*). Comb. avec S, **3**, 404 (*Auger*).
- ETHYLÈNE** (Bromure). Cond. avec la chloro-2-oxy-4-benzophénone, la bromo-2-oxy-4 et l'oxy-4-benzophénone, **4**, 502, 503 (*Kostanecki, Lampe, Marschalk*). — Isomérisat. en bromure d'éthylidène par la chaleur, **4**, 1040 (*Sokownin, Zinnewski*). — Cond. avec la succinimide-Na, l'imide diphenylmaléique, **4**, 1502 (*Bartholdy*). — Act. de div. amines sec., **4**, 1553 (*Solozina*).
- ETHYLÈNE** (Chlorure). Transf. catal. en éthylène-chloré, **3**, 802, 828 (*Senderens*). — Solub. de HgCl^2 dans $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$ et dans les mél. avec CH^3OH , **4**, 157 (*Dukelski*). — Tens. de vap. et solub. dans H^2O , **4**, 396 (*Rex*).
- ETHYLÈNE** (Oxyde). Cond. avec le méthylamino-4-isohexylméthylcarbinol, **4**, 106 (*Kohn, Giacconi*). — Cond. avec la méthylidiacétonalcamine, **4**, 108 (*Kohn, Schlegl*). — Réact. en sol. aq., **4**, 1406 (*Hantzsch, Hibbert*).
- ETHYLÈNE-DIAMINE**. Sels diéthylène-diamine cobaltiques *cis* et *trans*, **4**, 656 (*Werner*). — Solub. de K, **4**, 741 (*Kraus*). — Sels hexaéthylène-diamine-tétracobaltiques, **4**, 894 (*Werner*). — Constit. des sels diéthylène-diamine-chromiques, **4**, 975 (*Pfeiffer*). — Sels tétra-éthylène-diamine-diaquo-tétracobaltocobaltiques, **4**, 1189 (*Werner*). — Sulfo-cyanate complexe de Mo, **4**, 1303 (*Sand, Maas*). — Propr. des comb. avec Pt, Pd, Ni, **4**, 1607 (*Tchougach, Sokolof*).
- ETHYLÈNE-IMINE**. Comb. avec BiCl^3 , **4**, 1613 (*Vanino, Hartl*).
- ETHYLÈNE-TRICARBONIQUE** (Ac.). Form. par conduct. de l'éth. malonique avec l'alcoolate de l'éth. glyoxylique, hydrol.; cond. avec l'éth. malonique, **4**, 1606, 1607 (*Traube*).
- ETHYLÉNIQUES** (COMPOSÉS). Prép. de carbures éthylén. par déshydrat. catal. des alc. en prés. d'argile, **3**, 117 (*Bouveault*).
- β -ETHYLHYDROXYLAMINE (*Di-*). Form. par cond. de Zn (C^2H^2)² avec NOCl , propr., chlorh., **4**, 1210. — Prép. par cond. du nitrile d'amyle avec $\text{C}^2\text{H}^2\text{ZnI}$; propr., chlorh., **4**, 1317 (*Bevad*).
- α -ETHYLHYDROXYLAMINE (β -MÉTHYL-). Prép., propr., chlorh., chlor plat., **4**, 777 (*Jones*).

β-ETHYLHYDROXYLAMINE (α-MÉTHYL-). Prép., propr., chlorh., chloroplat., **4**, 777 (*Jones*).

α-ETHYLHYDROXYLAMINE-β-CARBONIQUE (β-MÉTHYL-) (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. éthyl., **4**, 777 (*Jones*).

β-ETHYLHYDROXYLAMINE-β-CARBONIQUE (α-MÉTHYL-) (Ac.). Prép. et propr., de l'éth. éthyl., **4**, 777 (*Jones*).

ETHYLIDÈNE (Bromure). Isomérizat. en bromure d'éthylène par la chaleur, **4**, 1040 (*Sokownin, Zinewski*). — Tens. de vap. et solub. dans H²O, **4**, 396 (*Rex*).

ETHYLIQUE (Alc.). Déshydrat. catalyt. en prés. d'argile, **3**, 118 (*Bouveault*). — Catalyse par SiO² et Al²O³ plus ou moins calcinés, **3**, 183, 198, 201. — Catal. par les limailles de div. métaux, **3**, 199 (*Senderens*). — Act. sur les aurates, **3**, 220 (*Meyer*). — Cond. avec le benzylate de Na, **3**, 408, 503 (*Guerbet*). — Solub. de div. copals, **3**, 459 (*Coffignier*). — Déshydrat. catalyt. par SO²Ca, **3**, 564. — Catal. par SO²Ca et les silicates d'Al, **3**, 633 (*Senderens*). — Catalyse par la braise, **3**, 851, 938 (*Le-moine*). — Prép. du borate par act. de l'anh. sulfoborique, **3**, 1123 (*Pictet, Karl*). — Form. pendant la respirat. anaérobie des plantes, **4**, 43 (*Stoklassa, Ernest, Chocensky*). — Vitesse de form. de C²H³Cl par act. de HCl, **4**, 78 (*Kailan*). — Act. du dér. sodé sur le tribromopropane-1.2.3, **4**, 116 (*Parkin, Lionel*). — Solub. de HgCl² dans les mél. de C²H⁵OH avec C²H⁶, CHCl³, **4**, 157 (*Dukelski*). — Prés. dans l'essence d'eucalyptus, **4**, 177 (*Smith*). — Solub. des comb. de MgI² et MgBr² avec C²H⁵O, **4**, 190. — Comb. de MgBr² et MgI² avec l'acétate, le benzoate, l'oxalate, etc., **4**, 191, 192 (*Menschutkin*). — Equil. avec l'ac. oléique, **4**, 293 (*Diets*). — Pt de f.; pt. de f. de div. éthers, **4**, 299 (*Guttmann*). — Act. des vap. sur la levure pressée, **4**, 376 (*Herzog, Haerth*). — Solub. dans CO² liq., **4**, 398 (*Buchner*). — Temp. critique des mél. avec l'alc. méthyl., **4**, 410 (*Centnerzwer, Zoppi*). — Coeff. de frottement interne, solub. de C²H⁵NI, et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405. — Cte ébulliosc.; applic. à l'ébulliosc. de C²H⁵NI, **4**, 405 (*Walden*). — Conduct. des sol. dans HBr, **4**, 469 (*Archibald*). — Déshydrat. par CaO, **4**, 475 (*Kailan*). — Poids moléc. dans l'éth., le benzène, **4**, 563 (*Livingston, Morgan, Benson*). — Oxydat. par l'air en prés. de V²O⁵, **4**, 559 (*Naumann, Mæser, Lindenbaum*). — Act. sur

le diméthyl-2.4-quinol en prés. de SO²H², **4**, 681 (*Damberger, Fr*). — Rech. de l'eau dans l'alc. absol., **4**, 684 (*Thiele, Gunther*). — Dép. par le réfractomètre à immersion de Zeiss, **4**, 732 (*Wagner, Schults*). — Solub. du sucre, de KCl, Na, dans les mél. avec l'eau, **4**, 737 (*Hers, Anders*). — Viscosité. Viscosité des mél. avec l'eau, l'alc. méthyl., l'acétone. Viscosité et cond. des sol. de LiBr et CoCl² dans le mél., **4**, 743 (*Jones, Master*). — Vitesse des ions de NO²Ag. Conduct. des sol. de NO²Ag dans le mél. avec l'acétone, **4**, 745, 746 (*Jones, Rouiller*). — Poids moléc. en sol. dans l'éther, dans CaCl² 5H²O, NO²Li.3H²O et dans C²H⁵Cl, **4**, 747, 750 (*Livingston, Morgan, Benson*). — Spectre d'absorpt. des sol. de CuCl², Cu Br², CoCl², **4**, 752 (*Jones, Uhler*). — Act. sur la tétrachloroquinone, **4**, 787 (*Jackson, Mc Larrin*). — Déc. catalyt. sous pression en prés. de Fe, **4**, 844 (*Ipaticw*). — Act. de C²H⁵ONa sur PCI³, **4**, 848, 849 (*Arboussof*). — Dos., **4**, 858 (*Herzog*). — Rech. de traces d'eau dans l'alc. absolu, **4**, 951 (*Bilur*). — Act. de l'éthylate d'Al sur div. ald., **4**, 982, 1122. — Form. de l'acétate p. act. de l'éthylate d'Al sur l'ald. acétique, **4**, 983 (*Titchchenko*). — Form. de l'acétate par cond. avec le cétène, **4**, 984 (*Wismore*). — Solub. de l'ac. stéarique, **4**, 983 (*Emerson*). — Form. par act. du noir de Rh sur le mél. d'ac. formique et d'ald. acétique, **4**, 1043 (*Schade*). — Infl. sur l'émolisé de l'éth. acétylacétique, **4**, 1043 (*Stobbe*). — Oxydat., **4**, 1125 (*Denis*). — Act. des hydracides, **4**, 1148 (*Norris*). — Dissol. de Mg en prés. de div. catalyseurs, **4**, 1200 (*Salkind*). — Conduct. de div. ac. dans les mél. avec H²O, l'alc. méthyl., l'acétone, etc., **4**, 1229, 1230 (*Jones*). — Résorption dans le tube digestif, **4**, 1312 (*Newser*). — Form. à part. du glucose sous l'infl. exclusive de catalyseurs minéraux, **4**, 1371 (*Schade*). — Dos. dans les alcools, **4**, 1653 (*Race*). — Trans. en CHCl³, **4**, 1658 (*Dott*). — (Amino-2-) (Alc.). Prép. et propr. du dér. *n*-diéthylé, **3**, 369 (*Gault*). — Form. du dér. *n*-méthylé à part. de l'isocodénone, **4**, 331, 337 (*Knorr, Horleiu*). — (Fluoro-2.2-) (Di-). Chlorurat., **3**, 1046 (*Swarts*).

ETHYLMERCAPTAN. Réact. color. avec l'ald. *p*-oxybenzoïque, **3**, 1042, 1043 (*Fleig*). — Coeff. de frottement in-

- terne; solub. de $(C^2H^4)^2NI$ et conduct. élect. des sol., 4, 403, 405 (*Walden*). — Form. par act. de AsO^3Na^3 sur l'hyposulfite d'éthyle et de Na, 4, 426 (*Guttman*). — Form. par déc. de la viande, 4, 735 (*Winton, Bailey*). — Conduct. du dér. sodé avec le chloracétate de Na, 4, 1480 (*Ramberg*). — Cond. avec l'ac. cinnamique, 4, 1504 (*Posner*).
- ETHYLNITROSOLIQUE (Ac.). Form. à part de l'acétoxyamidoxime, cond. avec celle-ci. Sels d'Ag, K. Act. de NaOH, 4, 1063, 1064 (*Wieland*).
- ETHYLPHOSPHINE (Tri-). Iodométhylate du sulfure. Cond. avec CCl^4 , CS^2 , 4, 1406 (*Hantzsch, Hibbert*).
- ETHYLPHOSPHINIQUE (Ac.). Form. de l'éth. par act. de C^2H^5I sur le phosphite triéthyl., 4, 1176 (*Arboussof*).
- ETHYLSULFINE (Tri-). Ferrocyanure., 4, 1496 (*Hoffmann, Ott*).
- ETHYLSULFINIUM (ÉTHYL-THIO-) (Di-). Form. par comb. du disulfure d'éthyle avec C^2H^4I en prés. de HgI^2 Comb. avec HgI^2 4, 909 (*Hildtich, Smiles*).
- EUCALYPTOL. Prés. et teneur dans les essences de div. eucalyptus. Dos., 4, 177 (*Smith*).
- EUCALYTUS (ESSENCE D'). Constituants des essences de div. eucalyptus, 4, 176 (*Smith*).
- EUCÉRINE. Composit., 4, 1598 (*Flury*).
- EUCOL. Composit., 4, 1598 (*Flury*).
- EUDSMINE Prés. dans les kinos, 4, 178 (*Smith*).
- EUDSMIQUE (Ac.). Prés. et teneur de l'éth. amyl. dans l'essence d'eucalyptus aggregata, 4, 176 (*Smith*).
- EUDSMOL. Prés. dans l'essence d'eucalyptus. Propr., oxime, hydrazone, 4, 178 (*Smith*).
- EUGÉNOL. Oxydat. par le ferment des champignons et par $FeCl^3$, 3, 840, 1066, 1068 (*Cousin, Hérissay*). — Prés. dans l'essence de muscade, 4, 1096 (*Power, Salway*).
- EUGÉNOL (DÉHYDRO-DI-). Prép. par oxydat. de l'eugénol par le ferment des champignons et par $FeCl^3$ Propr., dér. diacétylé, dibenzoylé, 3, 850, 1066-1070 (*Cousin, Hérissay*).
- EUGÉNOL (DÉHYDRO-DI-ISO-). Prép. à part de l'isoeugénol, éthers, 3, 882. — Prép. par oxydat. de l'isoeugénol; propr., dér. diméthylé, diacétylé, dibenzoylé, 3, 1070, 1074 (*Cousin, Hérissay*).
- EUGÉNOL (ISO-). Synth. par cond. de la vanilline avec CH^3MgI , 3, 908 (*Béhal, Tiffeneau*). — Oxydat., 3, 882, 1070 (*Cousin, Hérissay*). — Prés. dans l'essence de muscade, 4, 1096 (*Power, Salway*).
- EUGÉNOL (PSEUDO-). Prép. à part. de l'ac. vanillique, dér. benzoylé, 3, 734 (*Béhal, Tiffeneau*).
- EUGÉNOL (MÉTHYL-ISO-) Voy. VÉRATROL (PROPÉNYL-4-).
- EUMANE. Nouv. sérum, 4, 1598 (*Flury*).
- EUROPIUM. Poids atom., 3, 1001 (*Jantsch*). — Sép. par fractionnt du bromate, 4, 836 (*James*).
- EUVASELINE. Composit., 4, 1598 (*Flury*).
- EUXANTHONE. Synth., constit., dér. diméthylrique, 4, 704, 705 (*Ullmann, Panchaud*).
- EVERBINIQUE (Ac.). Form. à part. de l'ac. armorique, 4, 1231 (*Hesse*).
- EVERBINIQUE (FUR-) (Ac.). Prés. dans les lichens, propr., 4, 1231 (*Hesse*).
- EVERNURIQUE. (Ac.). Prés. dans div. lichens. Propr., dér. triacétylé, 4, 1231 (*Hesse*).
- EXPLOSIFS. Rech. de $HgCl^2$, 4, 58 (*Hargraeves, Rowe*). — Poudre Berthold Schwartz, 4, 1456 (*Feldhaus; Guttman*). — Construction des usines de produits explosifs, 4, 1459 (*Guttman*).

F

- FARASE. Nouveau sérum, 4, 1598 (*Flury*).
- FARINACINIQUE (Ac.). Prés. dans les lichens. Propr., dér. acétylé; ident. avec l'ac. physodique, 4, 1036 (*Zopf*). — Prés. dans div. lichens, 4, 1231 (*Hesse*).
- FARINE. Déterm. des qualités de cuisson, 4, 633 (*Thatcher*). — Blanchiment, 4, 633 (*Avery*). — Examen des farines blanches, 4, 734 (*Alway, Gortner*). — Extract. des mat. albuminoïdes de la farine de froment, 4, 1015 (*Osborne, Harris*). — Infl. des engrais sur la composition, 4, 1380 (*Snyder*). — Act. de NO^2 sur la farine de blé, 4, 1467 (*Alway, Pinckney*). — Ferments amylolytiques et protéolyt. des farines de froment et leur valeur dans la panification, 4, 1600 (*Ford, Guthrie*).
- FÈCES. Rech. de la stercobiline du stercobilinogène et des pigments biliaires, 3, 175, 176 (*Gilbert, Herscher*). — Rech. du sang, 4, 44 (*Schumm*). — Dos. de l'indol, 4, 1387 (*v. Moraczewski*). — Dos. des graisses, 4, 1389 (*Inaba*). — Dos. de N provenant des sucs digestifs, 4, 1594 (*Stutzer, Merres, Seidler*).

FELDSPATHS. Anal. du microcline des pegmatiques de Mesvres, **3**, 821 (*Barbier*). — Anal. de div. orthoses. Exist. d'un feldspath sodique monoclinique, isom. de l'orthose, **3**, 891 (*Barbier, Prost*). — Pt de f. de div. feldspatins et de leurs mél., **4**, 393 (*Day, Allen*). — Extract. de KOH des roches feldspathiques, **4**, 1643 (*Cushmanct, Hubbard*).

— Voy. SILICIQUE, ALUMINIUM, CALCIUM, SODIUM.

FENCHANE. Nomenclature, **4**, 267 (*Kondakow*).

FENCHANE (Iso-). Nomenclature, **4**, 276 (*Kondakow*).

FENCHÈNE (HOMO-). Form. à part. de l' α -méthylfenchol; propr., oxydat., **4**, 1076, 1077 (*Wienhaus*).

FENCHÈNE (HYDRO-) (DI-). Nomenclature, **4**, 267 (*Kondakow*).

FENCHOL (α -MÉTHYL-). Prép., propr., transf. en homofenchène, **4**, 1076, 1077 (*Wienhaus*).

α -FENCHOLÉNIQUE (Ac.). Oxydat. à l'ozone, constit., **4**, 27 (*Semmler*).

γ -FENCHOLÉNIQUE (Ac.). Prép. à part. de la bromofenchone. Propr., amide, chlorh., réduct., oxydat., à l'ozone. Act. de SO^4H^2 . Constit., **4**, 27 (*Semmler*).

FENCHOLÉNIQUE (HYDRO-) (DI-). (Ac.). Form. de l'amide à part. de la fénone. Constit., transf. en apofenchène, **3**, 1051 (*Bouveault, Levallois*).

FENCHONE. Prép. et propr., du dér. bromé, transf. en ac. *p*-fencholénique, **4**, 27 (*Semmler*). — Act. de MgICH^3 , **4**, 981 (*Konovalof, Miller, Trichtchenko*). — Act. des éthers nitreux en prés. de $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$, **4**, 1005 (*Clarke, Lapworth, Wechsler*). — Semicarb. d. l et racém., **4**, 1076 (*Wallach*).

FENCHYLIQUE (Alc.). Form. par hydrat. du pinène, **3**, 140 (*Barbier, Gri-gnard*). — Prép. de l'acétate, transf. en chlorure, **4**, 939 (*Kondakow, Schindelmeiser*). — Form. par act. de MgICH^3 sur la fenchone, **4**, 981 (*Konovalof, Miller, Tichtchenko*).

FENCHYLIQUE (Chlorure). Form. à part. de l'acétate, **4**, 939 (*Kondakow, Schindelmeiser*).

FENCHYLIQUE (Iso-) (Alc.). Prép., propr., chlorure, éthers, **4**, 1008 (*Kondakow*).

FÈNÈNE (Apo-). Form. à part. de la dihydrofencholénamide. Propr., chlorh., oxydat., constit., **3**, 1051 (*Bouveault, Levallois*).

FÈNONE. Const., **3**, 1051 (*Bouveault, Levallois*).

FÉNYLAMINE (Apo-) Const., urée cor-

resp., propr., **3**, 1051, 1052 (*Bouveault, Levallois*).

Fen. Prép. de Fe^2 , propr., **3**, 11 (*Guichard*). — Rech. et dos. de traces de Zn en prés. de Fe, **3**, 114 (*Bertrand, Javillier*). — Act. catalyt. de la limaille et du ferro-Mn sur l'alc. éthyl., **3**, 199 (*Senderens*). — Act. catalyt. de l'hydrate colloïdal, **3**, 218 (*Duclaux*). — Anal. et examen micrographique des fontes au Ni. Infl. de div. éléments sur la format. du graphite dans les fontes, **3**, 219 (*Guillet*). — Prép. et propr. de l'iodomercure, **3**, 220, (*Duboin*). — Causes d'erreur dans le dos. de P dans les fers, fontes et aciers par le phosphomolybdate, **3**, 223 (*Chesneau*). — Gaz contenus dans les fers et aciers, **3**, 217 (*Boudouard*). — Infl. sur le dos. de Zn par le proc. Schaffner, **3**, 346 (*Huybrechts*). — Hydrol. de FeCl^3 , rôle de HCl, **3**, 520 (*Malitano, Michel*). — Infl. de Fe et Fe^2O^3 sur la comb. de N et H, **3**, 521 (*Woltereck*). — Solub. du graphite, **3**, 522 (*Charpy*). — Constit. des fontes au Mn, **3**, 523 (*Guillet*). — Act. de SO^4Fe sur la teinture de gayac, la fuchsine, le méthylorange, le bleu de méthylène, l'empois d'amidon, en prés. de H^2O^2 , **3**, 527 (*Wolff*). — Act. sur NaOCl , **3**, 537. — Act. de l'hydrate sur l'électrol. de KCl, **3**, 539, 540 (*Brochet*). — Rech. qualit. en prés. de PO^4H^2 etc., **3**, 624 (*Caron, Raquet*). — Prép. et propr., du diisobutylthiocarbamate. Applic. à la rech. qualit., **3**, 652, 653 (*Delépine*). — Act. des sels ferriques sur la gélatine, **3**, 744 (*Lumière, Seyewetz*).

Hydrol. du comp. $\text{Fe} \leq \text{ONa}$, **3**, 807 (*Muller, Brot*). — Ferripyrophosphates de Na, Fe, de Na ammoniacaux, **3**, 1002 (*Pascal*). — Hydrol. de FeCl^3 , **3**, 1003 (*Malitano, Michel*). — Propr. réductrices des ferropyrophosphates, **3**, 1102 (*Pascal*). — Dos. de P dans les fers, fontes et aciers, **3**, 1104 (*Chesneau*). — Anal. des ferrosiliciums au moyen de S^2Cl^2 , **3**, 1109 (*Nicolardot*). — Compos. du fluorure, **4**, 53 (*Deuszen*). — Sép. de Ni par la diméthylglyoxime, **4**, 58 (*Brunk*). — Etude de la passivation et de l'activation, **4**, 63 (*Heatbcoote*). — Act. de l'eau et des sol. d'ac. phosphorique sur le phosphate, **4**, 89 (*Cameron, Bell*). — Etude des systèmes Fe-FeO-C-CO-CO^2 , $\text{Fe}^2\text{C-FeO-C-CO-CO}^2$, $\text{Fe}^2\text{O}^4\text{-FeO-C-CO-CO}^2$, **4**, 93 (*Schenck, Semillor, Falcko*). — Infl. de FeBr^3 sur la bromurat. du toluène, **4**, 122

(v. der Laan). — Alliages Fe-Ag, 4, 149 (*Petrenko*). — Prop. des alliages Fe-Sn et Fe-Au, 4, 151, 155 (*Isaac, Tammann*). — P^t de transform. du sulfure, 4, 158 (*Rinne, Bøke*). — Hydrol. des sulfates doubles Fe-Am, 4, 200 (*Naumann, Rucker*). — Act. de CrO_4K^2 sur FeCl^3 et FeCl^2 . Chromate basique, 4, 206 (*Grøger*). — Alliages Cu-Fe, 4, 215 (*Kurnakow, Zomczuzny*). — Comb. de FeCl^3 avec les chlorh. de div. alcaloïdes, 4, 282 (*Christensen*). — Dos. en prés. de Ti, 4, 285 (*Gooch, Newton*). — Sulfures ferreux et ferrique, act. sur l'hydrate de Zn, 4, 296. — Act. des sol. alcalines sur la pyrite et la marcasite, 4, 297 (*Stokes*). — Précipitation en prés. d'ac. tartrique, 4, 334 (*Strecker*). — Ebullioscopie du chlorure dans la pyridine, 4, 401 (*Walden, Contnerzwer*). — Solub. des sels dans HCl, HBr, HI, H^2S liq., 4, 420 (*Mc Intosh, Archibald*). — Phosphate double de NH^3 , 4, 473 (*Cohen*). — Sels de l'ac. ferricomolybdique, 4, 473 (*Hall*). — Dos. colorim., 4, 557 (*Stokes, Cain*). — Dos. électrol. en prés. de SO^4H^2 avec cathode de Hg et anode rotat., 4, 558 (*Kollock, Smith*). — Etude cinétique de l'autoxydat. du bicarb. ferreux en sol. dans l'eau, 4, 531 (*Juss*). — P^t de f., 4, 562 (*Burgess*). — Act. de H^2O , de O, 4, 570 (*Walker, Cederholm, Bent*). — Déterm. de Fe métall. en prés. des oxydes, 4, 609 (*Martin*). — Déterm. volum. dans les comp. ferriques, 4, 611 (*Muir*). — Infl. de HCl sur l'absorpt. de NO par les sol. ferreuses, 4, 654 (*Kohlschutter, Kutscheroff*). — Absorpt. de NO par div. sels ferreux. Infl. de div. facteurs, 4, 654 (*Manchot, Zechentmayer*). — Sép. de Gl, 4, 726, 727 (*Parsons, Darnes*). — Sép. électrol. des alcalins et alcalino-terreux, 4, 731 (*Lukens, Smith*). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, 4, 731 (*Mc Cutcheon*). — Electrol. du chlorure avec cathode de Ag et anode rotative d'Ag, 4, 731 (*Mc Cutcheon, Smith*). — Dialyse de Fe^2O^3 colloïd. avec div. membranes, 4, 747 (*Bigelow, Gemberling*). — Dessic. de SO^4Fe dans le vide cathodique, 4, 756 (*Krafft*). — Prépr. et propr. du silicate, 4, 757 (*Gerstein*). — Dissol. de $\text{Fe}^3(\text{OH})^3$ dans les sol. de FeCl^3 , 4, 762 (*Cameron, Robinson*). — Conditions de form. des hydrates de SO^4Fe , 4, 762 (*Fracnckel*). — Propr. et compos. des sulfates ferriques, 4, 763 (*Cameron, Robinson*). — Act. du persulfate

d'Am, 4, 765 (*Turrentine*). — Act. sur Pb, Bi, Ti, Cd, 4, 766. — Alliages Fe-Pt, 4, 767 (*Isaac, Tammann*). — Titrage des sels ferreux par H^2O^2 , 4, 830 (*Mathewson, Calvin*). — Sensibilité de div. réactions, 4, 831 (*Emich*). — Infl. sur la déc. des hydrocarbures par la chaleur, 4, 841 (*Kousnetzoff*). — Infl. de la pression sur le spectre d'arc, 4, 886 (*Duffield*). — Act. de AsH^3 sur les sol., 4, 892 (*Reckleben, Lockermann, Eckhardt*). — Div. color. de l'oxyde, 4, 896 (*Wöhler, Condrea*). — Act. de comp. org. ferreux sur le réactif. au gayac. Infl. sur la réact. du sang, 4, 958 (*Bolland*). — Alliages Fe-Sb. Prop. de FeSb^3 , 4, 976 (*Kournakof, Konstantinof*). — Rôle dans la réduct. de l'ac. oléique, 4, 987 (*Fokin*). — Dos. colorim. dans les alliages de Cu, 4, 1018 (*Gregory*). — Dos. des sels ferriques au moyen de TiCl^3 , 4, 1020 (*Krecht, Hibbert*). — Act. de SO^3 sur O en prés. de Fe^2O^3 , 4, 1022 (*Keppeler*). — Prop. des dér. cyanés, 4, 1034 (*Hofmann*). — Sulfate basique, 4, 1037 (*Pickering*). — Dos. de C, 4, 1102 (*Orthey*). — Dissol. du ferro-Si dans le fluorure double de Cu et Am, 4, 1103 (*Haas*). — Hydrate colloïdal, 4, 1109 (*Doumanský*). — Sép. de In, 4, 1166 (*Mathers*). — Alliage SnFe^4 , 4, 1174 (*Pouchine*). — Silicates, 4, 1178 (*Jordis*). — Alliages Fe-Cr, 4, 1179 (*Treitschko, Tammann*). — Alliages Fe-Mo, 4, 1180 (*Lautsch, Tammann*). — Comb. des sels avec les α -nitrosocétones, 4, 1208 (*Tchougach*). — Comb. de FeCl^3 et FeCl^2 avec l'éthylcarbylamine, 4, 1316 (*Hofmann, Bugge*). — Prés. dans le foie, 4, 1357 (*Scaffidi*). — Rech. qualit., 4, 1380 (*Noyes, Bray, Spear*). — Sép. de Mn, 4, 1381 (*Moore, Miller*). — Sép. de Ti et Zn, 4, 1382 (*Dittrich, Freund*). — Déterm. de S dans les pyrites, 4, 1381 (*Parr*). — Tens. de dissoc. du sulfate, 4, 1393 (*Wöhler, Pluddeeman*). — Diméthoxyferriormiate et diméthoxyferriacétate, 4, 1402 (*Hofmann, Bugge*). — Dos. volum. au moyen de TiCl^3 , 4, 1453 (*Jatar*). — Fabricat. de ferochrome au four électr., 4, 1460 (*Calberla*). — Dépôts de sels de Fe dans div. app. industr., 4, 1460 (*Conroy*). — Infl. de $\text{Fe}(\text{OH})^3$ colloïd. sur la product. diastatique de l'ac. urique, 4, 1584 (*Ascoli, Izar*). — Sép. électrol. de Sn, 4, 1590 (*Pouchine*). — Dos. des sels ferreux par NaOI, 4, 1652 (*Rupp, Horn*).

FERMENTATIONS. Vinificat. des moûts de raisin stérilisés, **3**, 754 (*Rosensiehl*). — Non form. de N par fermentat. intestinale, **4**, 42 (*Krogh*). — Fermentat. acétique par l'oxydase de l'alc., **4**, 659 (*Buchner, Gaunt*). — Fermentat. lactique du sucre, **4**, 659 (*Buchner, Meisenheimer*). — Mécanisme de la fermentat. alcool., **4**, 850 (*Slator*). — Infl. de la lumière et du cuivre, **4**, 851 (*Purvis, Wilks*). — Chimie de la putréfaction, **4**, 1350 (*Ackermann*). — Processus de la fermentat. alcool. considéré au pt de vue de la catalyse, **4**, 1371 (*Schade*). — Infl. de l'ac. lactique sur la fermentat. alcool. du glucose, **4**, 1527 (*Slator*). — Infl. de la leucine sur la fermentat. alcool. du glucose, **4**, 1529 (*Pringsheim*). — Prod. d'alc. amylique, **4**, 1529, 1530 (*Ehrlich*). — Emploi de l'*Aspergillus oryzae* et du mucor rouxii pour la prép. du saké et de l'arak, **4**, 1570 (*Ossendovsky*). — Apparit. de CH^0 dans la fermentat. alcool. par le suc de levure, **4**, 1586 (*Lebedew*). — Diminution de la qtté de fusel en prés. de SO^+Am^3 , **4**, 1587 (*Pringsheim*).

FERMENTS. Activat. du suc pancréatique par la lécithine et la bile, **3**, 175 (*Kalaboukoff, Terroine*). — Infl. de la dialyse et des sels minéraux sur l'activité du ferment amyolytique de la salive, **3**, 400 (*Guyonot*). — Ferments amyolytiques et protéolyt. des farines de froment et leur valeur dans la panificat., **4**, 1600 (*Ford, Guthrie*).

FERRICYANHYDRIQUE (Ac.). Rech. et sép. qualit. des ferro, ferri et sulfocyanures, **4**, 286 (*Browning, Palmer*). — Anal. électrol. des sels, **4**, 557, 558 (*Hildebrand*). — Prép. du sel de K à part. du ferrocyanure, **4**, 763 (*Karslake*).

FERROCYANHYDRIQUE (Ac.). Rech. et sép. qualit. des ferro, ferri et sulfocyanures, **4**, 286 (*Browning, Palmer*). — Sels de Ca, Ba, Mg, **4**, 473 (*Dains*). — Anal. électrol. des sels, **4**, 557, 558 (*Hildebrand*). — Oxydat. du sel de K par MnO^+K , **4**, 763 (*Karslake*). — Applic. au fractionn. des terres yttriques, **4**, 836 (*James*). — Sels doubles de Ca et K, Ca et NH^+ , **4**, 897 (*Brown*). — Propr. des sels de fer, **4**, 1034 (*Hofmann*). — Ferroc. de div. sulfines, **4**, 1498 (*Hofmann, Ott*). — Form. de bleu de Prusse à part de NH^+CN provenant de la dist. de la houille, **4**, 1596 (*Grossmann*).

FÉRULIQUE. Voy. CINNAMIQUE (*Méthoxy-3-oxo-4-*).

FIBRES. Diminution de long. des fibres de coton et de lin pendant la prép. des prod. pour papeteries, **4**, c (*Beadle, Stevens*). — Pouvr. red. de la fibre animale, teinture chromatique, **4**, 1359 (*Ulrich*).

FIBRINE. Voy. SANG.

FILICITANNIQUE (Ac.) Extrait des rizomes de fougère mâle, propr., **4**, bromé, **4**, 1640 (*Wollenweber*).

FILTRATION. Mesure de la vit. de l'az. à travers les milieux filtrants, **4**, 1457 (*Clifford*). — Mécanisme de l'filtrat., **4**, 1457 (*Hatschek*).

FIMBRIATIQUE (Ac.) Prés. dans les lichens, propr., **4**, 1098 (*Zopf*).

FISKINE. Form. par hydrol. du pice du sumac, **4**, 815 (*Acree, Syme*).

FLAVANONE (ISOPROPYL-4'). Prép. et propr. des dér. méthoxylé-2 et 2-bromo-méthoxylé-2, transf. en flavone corresp., **4**, 504. — Prép. du dér. méthoxylé-3 à part. de l'oxy-2-méthoxy-4'-isopropyl-4'-chalkone. Propr., dér. α -isositrosé. — Prép. du dér. diméthoxylé-3.4. Propr. dér. α -isositrosé, **4**, 505 (*Kostanecski*).

FLAVANONE (α -NAPHTO-). Prép. des dér. méthoxy-4' et méthoxy-3', transf. en flavonols, **4**, 1149, 1150 (*Kostanecski*).

— — ISOPROPYL-4'. Prép., propr., **4**, 505 (*Kostanecski*).

FLAVINE (BENZO-). Transf. en benzflavol, **4**, 941 (*Dunstan, Cleaverley*).

FLAVINE (GALLO-). Propr. de l'ath. méthyl., méthylat., **4**, 722 (*Herzig, Tscherné*).

FLAVINE (RÉSO-). Dér. acétylé et méthylé, propr., méthylat., **4**, 722 (*Herzig, Tscherné*).

FLAVOL (BENZO-). Prép., propr., sels. dér. diacétylé, dibenzoylé, etc., **4**, 941 (*Dunstan, Cleaverley*).

FLAVONE (MÉTHYL-1-). Synth. et propr. des dér. méthoxy-3, oxy-3, dioxy-3.3, trioxy-3.3.4', **4**, 1151 (*Tambor*).

FLAVONE (MÉTHYL-3-). Prép. et propr. des dér. dioxy-1.3', oxy-1-méthoxy-3', dioxy-1.3', dioxy-1.3.4', oxy-1-méthoxy-3' et oxy-1-diméthoxy-3.4', **4**, 1150, 1151 (*Tambor*).

FLAVONE (ISOPROPYL-4'). Prép. du dér. hydroxylé-2 à part. de la méthoxy-2-isopropyl-4'-flavanone. Propr., **4**, 504 (*Kostanecski*).

FLAVONOL (ISOPROPYL-4'). Prép. du dér. hydroxylé-2-méthoxylé-4' par cond. de l'ald. ouminique avec le péonol. Propr. — Prép. des dér. oxy-3 et méthoxy-3, propr., dér. diacétylé. — Prép. des dér. dioxy-3.4 et diméthoxy-3.4, propr., **4**, 504, 505 (*Kostanecski*).

FLAVONOL (α -NAPHITO-). Prép. des dér. méthoxy-4', oxy-3' et oxy-4'. Propr., 4, 1149, 1150 (*Kostanecki*). — (ISOPROPYL-4'-). Prép., propr., 4, 505, 506 (*Kostanecki*).

FLUOR. Dos., 4, 59 (*Deussen*). — Dos. de petites quant., 4, 1165 (*Steiger*).

FLUORANE (MÉTHYL-2.6-) (DI-). Prép., propr., dér. oxy-4', 4, 932 (*Bentley, Gardner, Weizmann*).

FLUORANE (MÉTHYL-2.7-) (DI-). Prép. et propr. du dér. oxy-4', 4, 932 (*Bentley, Gardner, Weizmann*).

FLUORANE (MÉTHYL-2.4.5.7-) (TÉTRA-). Prép. propr., 4, 932 (*Bentley, Gardner, Weizmann*).

FLUORÈNE. Cond. avec le bromure d'o-xylène, 4, 810 (*Fecht*). — Act. de l'ozone, 4, 1395 (*Molinari*). — Hydrogénat., 4, 1511 (*Schmidt, Metzger*).

FLUORÈNE (HYDRO-) (DÉCA-). Prép., propr., 4, 1511 (*Schmidt, Metzger*).

FLUORÈNE (HYDRO-) (OCTO-). Non exist., 4, 1511 (*Schmidt, Metzger*).

FLUORÈNE (HYDRO-) (PER-). Non exist., 4, 1511 (*Schmidt, Metzger*).

FLUORÈNE (XYLYLÈNE-). Prép., propr., 4, 810 (*Fecht*).

FLUORÉNIQUE (Alc.). Prép. et propr. de 2 acétates isom., 4, 818 (*Schmidt, Metzger*).

FLUORÉNONE. Éth. méthyl., dér. benzoylé et acétylé de l'oxime, prép., propr., 4, 1429 (*Schmidt, Sall*).

FLUORESCÈNE. Examen ultramicroscopique des sol., 3, 1091 (*Pelet-Jolivet, Wild*). — Format. en prés. de div. subst., 4, 338 (*Boswell*). — Prép. des dér. hydroxylé, méthoxylé et diméthoxylé par cond. de la résorcine avec les ac. *p*-oxy et *p*-méthoxy-*o*-phthalique et hémipinique, 4, 926 (*Friedl, Weizmann, Wyler*). — Form. par cond. de l'anh. phthalique avec la résacétophénone, 4, 1324 (*Torrey, Breswter*). — Infl. sur le pouv. fermentatif de la levûre, 4, 1375 (*v. Tappeiner*). — Spectre d'absorpt., 4, 1426 (*Meyer, Marx*).

FLUORHYDRIQUE (Ac.). Applic. à l'hydrol. des mat. protéiques, 3, 187, 473, 478, 612, 1146 (*Hugouenq, Morel*). — Fluoraluminate de glycolle et de leucine, 3, 188. — Fluoraluminate de tyrosine, 3, 474 (*Hugouenq, Morel*). — Emploi des sels comme déshydratants catalyt., 3, 565 (*Sonderens*). — Sép. qualit., 3, 622 (*Caron, Itaque*). — Prép. du sel de Th crist., 3, 1003 (*Duboin*). — Oxyfluorure et fluorure de Th, 3, 1177 (*Chauvenet*). — Dos.; comp. du fluorure de Fe, 4, 53 (*Deussen*). — Infl. du sel de Ca sur l'ab-

sorpt. de N par CaCl_2 , 4, 55 (*Polzeniusz*). — Prép. de l'ac. aub., 4, 85 (*Goldschmidt*). — Prép. et propr., des hexafluorure, dioxy-di et oxy-tétra fluorures de Mo, 4, 429 (*Ruß, Eisner*). — Bibasicité, 4, 470 (*Kreman, Decolle*). — Prés. des sels dans la bière, 4, 639 (*Woodmann, Talbot*). — Rech. de SO^2 en prés. de HF, 4, 726 (*Deussen*). — Cryoscopie de NaF dans ClO^2Na fondu, 4, 738 (*Footo, Lewy*). — Poids spécif. des silicicate, fluotitanate, fluozincate et fluostannate de Zn, 4, 883 (*Gossner*). — Dissol. du ferro-Si dans le fluorure double de Si et Am, 4, 1103 (*Haas*). — Sels de Gd, Nd, 4, 1115, 1116 (*Popovici*).

FLUORINDINES (NAPHITO-). Form. par cond. de l'isorosinduline ou de son dér. aminé avec l'o-phénylène-diamine. Form. par cond. de l'o-naphylène diamine avec l'isorosinduline ou l'amino-isorosindone. Propr., 4, 555, 556 (*Fischer, Roemer*).

FLUOROFORME. Prép., 3, 75. — Sur l'eau fluoroformée, 3, 1115 (*Auger*) (*Fourneau*) (*Valentiner, Schwarz*).

FONGISTÉRINE. Prés. dans l'ergostérine. Propr., 3, 853 (*Tanret*).

FONTES. Ident. du graphite et du carbone graphitique de recuit, 3, 522 (*Charpy*). — Constit. des fontes au Mn, 3, 522 (*Guillet*).

FORMALDÉHYDE-THIOSULFONIQUE (Ac.). Form. par l'eau, 4, 110 (*Schmidt*).

FORMAZYLACRYLIQUE (Ac.). Prép. par cond. de l'ac. glutaconique avec le diazobenzène. Propr., sels de K et Na, éth. éthyl., 4, 1416 (*Henrich, Thomas*).

FORMAZYLBENZÈNE. Prép. et propr. des dér. iodé-4 et diiodé-2.4, 4, 254 (*Fichter, Philipp*).

FORMAZYLARBONIQUE (Ac.). Transf. de l'éth. éthyl. en tétrazol, 4, 1437 (*Heller*).

FORMESTON. Composit., 4, 1597 (*Flury*).

FORMIDINE. Composit., 4, 1597 (*Flury*).

FORMIQUE (Ac.). Vit. d'hydrol. de l'amide par NaOH, 4, 79, (*Crocker, Lowe*). — Cond. de la formanilide et de la formo- β -naphtalide avec CH^2O , 4, 136, 127. — Cond. des dér. formylés de l'aniline, des toluidines et de div. bases avec CH^2O , 4, 127, 128, 129 (*Orlof*). — Prés. d'éth. dans l'essence d'américan penny-royal, 4, 175 (*Barrowcliff*). — Prés. dans l'eucalyptol brut, 4, 177 (*Smith*). — Comb. de MgI^2 avec l'éth. éthyl., 4, 192. — Comb. avec MgBr^2 , 4, 224 (*Menschutkine*). — Formiate de myrtényle, 4, 269 (*Semmler, Bartelt*). — Pt. de f. de l'éth. éthyl., 4, 299 (*Guttmann*). —

- Coeff. de frottement interne de l'amide; soluble de $(\text{C}^2\text{H}^3)^2\text{NI}$ et conduct. élect. des sol., 4, 403, 405 (*Walden*). — Pt. d'éb. de l'hydrate $4\text{CH}^3\text{O}^2.\text{SH}^2\text{O}$. — Pt. de f. des mél. avec H^2O , 4, 467 (*Kremann*). — Cond. de l'amide avec le *p*-diamino-téréphthalate d'éthyle, 4, 520 (*Bogert, Nelson*). — Intensité de sapidité, 4, 563 (*Becker Herzog*). — Form. à part. de CH^3O par act. de BaO^2 et de H^2O^2 , 4, 577 (*Lyford*). — Rech. dans les produits alimentaires, 4, 632 (*Smith*). — Conduct. élect. des sol. dans HBr et HCl , 4, 648 (*Archibald*). — Form. par act. de la lumière sur la sol. aq. d'ac. lévulique, 4, 649 (*Ciamician, Silber*). — Form. par act. de l'acétate de Cu sur div. hexoses, 4, 776 (*McLeod*). — Intensité de color. du sel de Cu en sol. aq., 4, 834 (*Sidgwick, Tizard*). — C^u d'6-thérification. par CH^3OH , 4, 853 (*Sudborough, Gittins*). — Color. avec les protéides et SO^2H^2 , 4, 879 (*Acree*). — Act. de la lumière ultraviolette. Form. par act. de cette lumière sur $\text{CO} + \text{H}^2\text{O}$, 4, 965 (*Thiele*). — Form. de l'éth. méthyl. par act. de l'éthylate d'Al sur $(\text{CH}^3\text{O})^2$, 4, 982 (*Tichtchenko*). — Prés. dans le morinda longiflora, 4, 1009 (*Barrowclif, Tutin*). — Act. du noir de Rh sur le mél. avec l'ald. acétique, 4, 1043 (*Schade*). — Prés. dans l'essence de muscade, 4, 1097 (*Power, Salway*). — Form. par oxydat. de l'acétol, form. à part. de l'ac. mésoxalique, 4, 1125, 1126 (*Denis*). — Prés. dans le micromeria chamissonis, 4, 1153 (*Power, Salway*). — Act. du chlorure de butyle-tert.-Mg sur l'éth., 4, 1199 (*Favorsky*). — Emploi de l'amide comme solvant des albumoses et peptones, 4, 1280 (*Ostromisslensky*). — Emploi ébullioscopique comme solvant, 4, 1294 (*Beckmann*). — Variat. de la dens. de vap., 4, 1294 (*Brill*). — Destruct. par Proteus vulgaris, 4, 1374 (*Franzen, Braun*). — Diméthoxyferriformiate, 4, 1402 (*Hofmann, Bugge*). — Form. dans le dédouble. de l'ac. nucléique, 4, 1442 (*Steudel*). — Form. par act. de H^2O^2 en sol. alcaline sur le glucose, 4, 1528 (*Buchner, Meissonheimer, Schade*). — Cond. de l'éth. avec le bromure d'isopropylacétyle. Mg, 4, 1544 (*Kalinine*). — (*Chloro*). (Eth.). Cond. avec l'iode d'allyle et Zn, 4, 103 (*Réformatsky*). — Cond. avec le méthylamino-4-isohexylméthylcarbinol, 4, 106 (*Kohn, Giaconi*). — Cond. de l'éth. méthyl. avec la diamino-acétone, 4, 238 (*Franchimont, Friedmann*). — Act. sur le prod. de cond. de la phénylhydrazine avec CS^2 et NH^2 , 4, 261 (*Andreaschi*). — Cond. avec l'éth. méthyl-3-cyclohexanone-carbonique-3, 4, 707 (*Kotz, Harizer*). — Act. de l'éth. méthyl. sur la phényllallylthiourée, 4, 996 (*Dixon, Taylor*). FORMIQUE (Ald). Applic. au dos. de Am, 3, 42 (*Ronchese*). — Form. à part du glycolate mercurique, 3, 228, 429 (*Guerbet*). — Cond. du trioxyméthylène avec le bromacétate d'éthyle et Zn, 3, 266 (*Blaise, Maire*). — Dos., 3, 348 (*Reychler*). — Etat en sol. (observat. sur le mém. de Auerbach et Barschall), 3, 402, 410 (*Delépine*). — Cond. avec l'éth. α -bromopropionique, 3, 476 (*Blaise, Hermann*). — Act. sur la gélatine, 3, 748 (*Seyewetz, Lumière*). — Nature des sol., 3, 850 (*Delépine*). — Form. parcat. de l'alc. méthyl. par la braise, 3, 937 (*Lemoine*). — Product. à part. des mél. de trioxyméthylène et de chlorure de chaux, 3, 1104 (*Carteret*). — Infl. sur la p^{pt} électrol. de Zn, 4, 76 (*Snowdon*). — Cond. avec le méthylamino-4-isohexylméthylcarbinol et l'alc. phényl-1'-méthylamino-1'-butylique-2, 4, 105 (*Kohn*). — Cond. avec le méthylamino-4-isohexylméthylcarbinol, 4, 106 (*Kohn, Giaconi*). — Infl. sur le dos. des hyposulfites et de l'ac. hyposulfureux par I, 4, 111 (*Schmidt*). — Comb. avec l'aniline et div. bases en prés. d'ac. tartrique, 4, 123. — Cond. avec les dér. formylés de la *p*-anisidine, de la *p*-nitraniline, du naphthionate de Na, du diaminodiphénylméthane, la formanilide, les formo-*o* et *p*-toluides, 4, 127, 128, 129 (*Orlof*). — Cond. avec la cyclohexylamine et CNK, 4, 169 (*Zélinisky, Arzbacheff*). — Comb. du formol méthyl. avec MgBr^2 , 4, 192 (*Menschutkin*). — Cond. avec le pyrrol, 4, 277 (*Pictet, Rilliet*). — Cond. avec la *p*-bromanilido-diphénylguanidine, 4, 281 (*Busch, Brandt*). — Stabilité et toxicité du comp. bisulfite, 4, 300 (*Kerp*). — Form. par oxydat. du glycolle par H^2O^2 , 4, 372 (*Breinl, Baudisch*). — Act. sur les oximes et sur l'hydroxylamine, en prés. de HCl , 4, 453 (*Lapworth*). — Cond. avec div. comp. arom., 4, 490 (*Broschauer, Pictet*). — Cond. avec l'éthylpyridine, 4, 514 (*Læffler, Grosse*). — Act. de BaO^2 et de H^2O^2 , 4, 577 (*Lyford*). — Infl. sur le latex de Funtumia elastica, 4, 637 (*Schidrowitz, Kaye*). — Cond.

- avec l'ald, triméthylacétique, **4**, 775 (*Neustadter*). — Act. des alcalis, **4**, 776 (*McLeod*). — Cond. avec l'iminocamphe, **4**, 871 (*Forsster, Holmes*). — Prod. de cond. avec le carbazol, **4**, 957 (*Votocek, Vesely*). — Cond. du trioxyméthylène avec l'acétylène-dibromo-Mg, **4**, 981 (*Iotsitch*). — Act. de l'éthylate d'Al, **4**, 982 (*Tichtchenko*). — Cond. avec l'ac. thioacétique, **4**, 1050 (*Holmberg*). — Cond. avec les ac. thioacétique et α -thiopropionique, **4**, 1050 (*Holmberg, Mattisson*). — Form. par électrol. de l'ac. glycolique, **4**, 1312 (*Neuberg*). — Act. sur les albumines, **4**, 1367 (*Trèves, Salomone*). — Applic. au titrage acidim. des ac. aminés, **4**, 1368 (*Serensen*). — Cond. avec div. phénols, **4**, 1507 (*Auwers*). — Cond. de l'acétal diméthyl. avec MgI^2 et $MgBr^2$, **4**, 1545 (*Menschutkin*). — Cond. avec les ac. citrique et tartrique, **4**, 1549 — Cond. avec l'éth. acétylacétique, **4**, 1550 (*Orloff*). — Form. dans la fermentat. alcool. par le suc de levure, **4**, 1586 (*L'bedew*). (*Cyano-*) (Ald.). Essai de prép., **4**, 119 (*Steinkopf, Bohrmann*). FORMIQUE (IMINO-) (Eth.). Cond. du dér. n -phénylène avec la benzylhydroxylamine, **4**, 7 (*Ley, Kraft*). FORMIQUE (ORTHO-) (Eth.). Cond. avec le bromoallylène-Mg, **4**, 1544 (*Koutchérot*). — Comb. avec MgI^2 et $MgBr^2$, **4**, 1545 (*Menschutkin*). FORMIQUE (THIO-) (Ald.). Form. à part. de l'ac. formaldéhyde-thiosulfonique, **4**, 110 (*Schmidt*). FROMAGES. Causes de l'amertume. Prés. d'ald. et de NH^2 dans les fromages amers, **3**, 162 (*Trillat, Sautton*). FRUCTOSAZINE. Voy. PYRAZINE (BUTYL-2,5-) (Di-). Dér. di-tetrahydroxylé. FUCHSINE. Comb. avec le ponceau crist., le jaune de naphтол S. Act. des mat. adsorbantes sur ces comb., **3**, 525, 523, (*Pelet-Jolivet*). — Conduct. électr. et examen ultra-microscopique des sol., **3**, 1088, 1090 (*Pelet-Jolivet, Wild*). — Fixat. sur laine, **3**, 1095 (*Pelet-Jolivet, Andersen*). FUSCHINE (PARA-). Constit., **4**, 1421 (*Gomberg*). FUCHSONE (Oxy-2-). Form. à part. du dioxy-3,4'-triphénylcarbinol, propr., **4**, 1067 (v. *Baeyer, Diehl, Benthaim*). — (Oxy-3-). Prép. à part. du dioxy-3,4'-triphénylcarbinol, propr., **4**, 1067 (v. *Baeyer, Diehl, Benthaim*). FUCOSE. Extract. du fucus, oxydat., cond. avec CNH, constit., **4**, 435. — Dos. par transf. en méthylfurfurol, **4**, 464 (*Mayer, Tollens*). FUCOHÉXONIQUE (Ac.). Form. par cond. du fucose avec CNH, propr., dér., **4**, 435 (*Mayer, Tollens*). FULGÉNIQUE (MÉTHYL-) (TÉTRA-) (Ac.). Couleur, **4**, 696 (*Stobbe*). FULGÉNIQUE (PHÉNYL-) (DI-). Couleur, **4**, 696 (*Stobbe*). FULGÉNIQUE (PHÉNYL-) (TÉTRA-) (Ac.). Couleur, **4**, 696 (*Stobbe*). FULGÉNIQUE (α,δ,δ -PHÉNYL-) (TRI-) (Ac.). Couleur, **4**, 693 (*Stobbe*). FULGÉNIQUE (α,α -PHÉNYL- δ,δ -DIMÉTHYL-) (DI-) (Ac.). Couleur, **4**, 696 (*Stobbe*). FULGÉNIQUE (PHÉNYLTRIMÉTHYL-) (Ac.). Couleur, **4**, 696 (*Stobbe*). FULGIDE (MÉTHYL-) (TÉTRA-). Couleur, spectre d'absorpt., **4**, 696 (*Stobbe*). FULGIDE (α,δ -PHÉNYL-) (DI-). Couleur, spectre d'absorpt., **4**, 696. — Act. de la lumière, **4**, 1624 (*Stobbe*). FULGIDE (PHÉNYL-) (TÉTRA-). Couleur, spectre d'absorpt., **4**, 696 (*Stobbe*). FULGIDE (α,δ,δ -PHÉNYL-) (TRI-). Act. de la lumière, **4**, 564. — Couleur, spectre d'absorpt., **4**, 696 (*Stobbe*). FULGIDE (α,α -PHÉNYL- δ,δ -DIMÉTHYL-) (DI-). Couleur, spectre d'absorption, **4**, 696 (*Stobbe*). FULGIDE (PHÉNYLTRIMÉTHYL-). Couleur, spectre d'absorption, **4**, 696 (*Stobbe*). FULMINIQUE (Ac.). Action de Hg-méthyle et HCl sur le sel d'Ag, **4**, 120 (*Grigorowitch*). — Sel de TI, **4**, 297 (*Hawley*). — Form. à part. de l'ac. méthylnitrolique, mécanisme de la prép. à part. de l'alc. et de l'ac. nitrique, **4**, 578 (*Wieland*). FUMARIQUE (Ac.). Propr. et oxydat. des fumarates de l et d-bornyle. Transf. en ac. tartriques l et d, **4**, 436, 437 (*Mc Kenzie, Wren*). — Conduct. électr. des sol. dans HCl et HBr, **4**, 646 (*Archibald*). — Form. par act. de H^2O et NaOH sur l'ac. bromosuccinique, **4**, 602 (*Lossen, Mendthal*). — Transf. en ac. chloromallique, **4**, 662 (*Lossen, Schoich, Niehrenheim*). — Transf. en ac. bromomallique, **4**, 663 (*Lossen, Dueck, Léopold*). — Form. à part. des ac. bromofumariques et bromomalliques, **4**, 664 (*Lossen, Mendthal*). — Infl. de l'éth. sur le pouv. rot. du tartrate d'éthyle, **4**, 887 (*Patterson, Henderson, Fairbie*). — Réduct. électr., **4**, 988 (*Fokine*). — Coeff. de partage. C^o d'équil., conduct. des sol. salines, **4**, 1286 (*Chandler*). — (Bromo-) (Ac.). Act. de H^2O et des alcalis, réduct., **4**, 664 (*Lossen, Mendthal*).

- (Bromo-) (Di-) (Ac.). Form. par act. de Br sur l'acétylène-dicarbonaté de Na, **4**, 661 (*Bergau*) ; **4**, 664 (*Lossen, Treibich*).
- (Oxy-) (Ac.). Prép. à part. du sel de pyridine de l'anh. oxymaléique ; phénylamide, propr., transf. en anile pyruvique, **4**, 232, 233 (*Wohl, Lips*). — C^{or} thermiques. Conduct. électr., réfract. moléc., **4**, 234 (*Wohl, Clausner*).
- FUMARYL-GLYCIDIQUE (Ac.). Prép. à part. des ac. chloro ou bromo maliques. Propr., sel. éth., chlorure, amide act. de H²O, **4**, 663, 664 (*Lossen*).
- FUMÈS. Dos. de CO dans la fumée de tabac, **3**, 503, 556 (*Marcelet*). — Déterm. de As dans les fumées de fonderies. App. de condensat. des poussières, **4**, 630 (*Harkins, Serain*). — Dégâts dûs aux fumées de fonderies, **4**, 630 (*Ebaugh*). — Act. des fumées de fonderie sur la végétat. et la vie des animaux, **4**, 630 (*Haywood*). — Prés. de Cu et As dans les fumées de fonderie. Effet sur la végétat. et les animaux herbivores, **4**, 1534 (*Swain, Harkins*).
- FURAZANE (PHÉNANTHRO-). Prép., propr., **4**, 1130 (*Schmidt, Szöll*). — Dér. dibromé-2.7, propr., **4**, 1431 (*Schmidt, Mezger*).
- FURFURANE. Prés. dans l'essence de térébenthine finlandaise, **4**, 63 (*Aschan*).
- FURFURANE (BENZO-) (MÉTHYL-4.5.4'.6') (TÉTRA-). Form. à part. du di-méthyl-2.6.3, propr., **4**, 682 (*Bamberger, Braun*).
- FURFURANE (3.3'-BENZO- α . α' -DIHYDRO-). Prép. et propr. du dér. α . α' -tétraméthyl-diaminé, **3**, 1180 (*Guyot, Pinget*).
- FURFURANE (HYDRO-) (TÉTRA-) (α . α -MÉTHYL- (Di-). Form. à part. du méthyl-2-amylglycol-2.5, propr., **4**, 478 (*Kovacevic*).
- FURFURANE (α -MÉTHYL-). Prés. dans l'essence de térébenthine finlandaise, **4**, 63 (*Aschan*).
- FURFURANE (MÉTHYL-) (Di-). Prés. dans l'essence de térébenthine finlandaise, **4**, 63 (*Aschan*).
- FURFURANE-DICARBONIQUE-2.5 (CÉTO-3.4-TÉTRAHYDRO-) (Ac.). Prép. de l'éth. par cond. de l'oxalate d'éthyle avec le diglycolate d'éthyle. Propr., sel de Na, **4**, 813 (*Johnson, Johns*).
- FURFURYLIDÈNE-BIS-ACÉTONE-DICARBONIQUE (Ac.). Prép. et propr. de l'éth., **4**, 186, 1493 (*Pétrenko-Kritschenko, Lewin*).
- FUSELS. Form. à part. de la leucine

sous l'act. de div. champignons, **4** 1376. — Diminution de la prode dans la fermentat. en pres. e SO⁴Am³, **4**, 1587 (*Pringsheim*).

G

- GADINIQUE (Oxy- (Di-) (Ac.). Prép. à part. de l'ac. gadolénique. Propr., **4**, 1480 (*Bull*).
- GADOLÉNIQUE (Ac.). Extract. de l'huile de foie de morue. Propr., éth. méthyl., oxydat., **4**, 1480 (*Bull*).
- GADOLINIUM. m-Nitrobenzène-sulfonate. Propr., applic. à la sép. c. Sm, **4**, 218, 219 (*Holmberg*). Prép. et propr. du silicate, **4**, 764 (*Gerstein*). — Etude cristallog. de nitrate, **4**, 764 (*Lang, Haitinger*). — Sép. par fractionn. du bromat., **4**, 836 (*James*). — Extract. de l'orthite, **4**, 1035 (*Bettendorf*). — Fluorure, **4**, 1116 (*Popovich*).
- GALACTONIQUE (Ac.). Transf. de l'ac. d'en ac. d-talonique, **3**, 495 (*Brtrand, Bruneau*).
- GALACTOSE. Act. sur les liq. cuprop-tassiques, **3**, 975, 978 (*Pieraerts*). — Réact. color. avec l'huile de sésame, **3**, 998, 994 (*Fleig*). — Réact. avec l'orcine chlorh., seul ou en prés. de xyllose, **3**, 1162 (*Pieraerts*). — Comb. avec la guanidine. Propr., **4**, 113 (*Morrell, Bellars*). — Form. par act. de l'ozone sur la dulcité, **4**, 332 (*Harries, Langheld*). — Prés. dans l'urine, **4**, 341 (*Bauer*). — Rapidité, **4**, 564 (*Becker, Herzog*). — Act. de ZnO ammoniacal, **4**, 777 (*Inouye*). — Pou. rot. des s. dans NH³, CH³NH² et SO² liq., **4**, 650 (*Sherry*). — Act. de l'act. du Cu, **4**, 776 (*Mc Leach*). — Vitesse de fermentat. alcool, **4**, 850 (*Sator*). — Pt. de f. de l'osazone, **4**, 1218 (*Fischer*). — Form. par hydrol. de l'extract aqueux de thé de Java par hydrol. des semences et l'écorce de cacao, **4**, 1531 (*Muller, Tollen*).
- GALLACÉTOPHÉNONE. Cond. avec l'ac. cuminique, **4**, 505 (*Kostanecki*).
- GALLIQUE (Ac.). Réact. color. avec vanilline, **3**, 1041 (*Fleig*). — Form. du dér. triacétylé par acétylat. et tannin, **4**, 258 (*Nierenstein*). — Vit. d'éthérif. par HCl alcool, **4**, 488 (*Kailan*). — Form. par hydrol. du poison du sumac, **4**, 815 (*Syme*). — Cond. du dér. d'ac. avec la nitrosodiméthylaniline, **4**

- 1155 (*Grandmougin, Bodmer*). — Act. des réact. de Nessler, Sachsse, Knapp, **4**, 1653 (*Rosenthaler*).
- GALLOTANNIQUE (Ac.). Act. sur la gélatine, **3**, 745 (*Lumière, Seyewetz*).
- GASTRIQUE (Suc). Rech. du sang, **4**, 44 (*Schumm*). — Infl. des colloïdes sur la sécrétion gastrique, **4**, 1376 (*Feigl, Rollett*). — Act. des alcalis sur la diastase protéolytique du suc gastrique, **4**, 1438 (*Tichomirow*). — Composit. chimique, **4**, 1573 (*Nommer, Feld*).
- GAYAC. Act. de SO^4Fe en prés. de HPO^2 , **3**, 527 (*Wolff*). — Emploi pour la rech. du sang, **4**, 44 (*Schumm*). — Emploi pour la rech. du sang. Act. de certains comp. org. ferreux sur la réact. térébenthinégayac, **4**, 958 (*Bolland*). — Réact. de la teinture avec HgCl^2 et KOH , **4**, 1456 (*Carlson*).
- GAYAC (Résine de). Distillat. sèche; extract. de l'ac. gayaconique, **4**, 1636, 1637 (*Richter*).
- GAYACINE (PYRO-). Form. par distillat. de la racine de gayac, **4**, 1636 (*Richter*).
- GAYACOL. Act. de I et HgO sur le dér. acétylé, transf. en dér. iodé, **3**, 3 (*Tassilly, Leroide*). — Form. par dist. de la résine de gayac, **4**, 1636 (*Richter*). — Act. des réact. de Nessler, Sachsse, Knapp, **4**, 1653 (*Rosenthaler*).
- (Amino-4-). Prép., transf. en iodo-gayacol, **3**, 4 (*Tassilly, Leroide*).
- (Iodo-4-). Prép., propr., dér. acétylé, sel de Na, Constit., **3**, 3, 4 (*Tassilly, Leroide*).
- (Iodo-5-). Constit., **3**, 124 (*Tassilly, Leroide*).
- (Nitro-4-). Transf. en amino et iodogayacol, **3**, 4 (*Tassilly, Leroide*).
- (Nitroso-). Cond. avec la phényl- β -naphtylamine, **4**, 554 (*Fischer, Roemer*).
- GAYACOL ALLYL-4-). Prép., propr. phys., isomérisat., **3**, 311, 312, 313 (*Behal, Tiffeneau*).
- GAYACOL (PROPÉNYL-4-). Prép., propr. phys., isomérisat., **3**, 311, 312, 313 (*Behal, Tiffeneau*).
- GAYACOL (PSEUDOALLYL-4-). Prép., propr. phys., isomérisat., **3**, 311, 312, 313 (*Behal, Tiffeneau*).
- GAYACONIQUE (Ac). Extract. de la résine de gayac. Prép. et propr. des isom. α et β , dér. benzoylé; transf. en bleu de gayac. Constit., **4**, 1637 (*Richter*).
- GAYADOL. Composit., **4**, 1598 (*Flury*).
- GAZ. Gaz contenus dans les fers et aciers, **3**, 183, 247 (*Boudouard*). — App. pour anal. de mél. d'air et de gaz combust., **3**, 223 (*Meunier*). — Relat. entre la variat. du coeff. de solub. et la variat. du frottement interne du solvant avec la température, **4**, 395 (*Winkler*). — Teneur du charbon en gaz combustibles, **4**, 1458 (*Dannstedt, Hassler*). — Prép. et usage du gaz Blau, **4**, 1465, 1657 (*Hallock*). — Diffusion des gaz, **4**, 1601 (*Kassner*).
- GAZ D'ÉCLAIRAGE. Eliminat. de CO , **3**, 793, 1179 (*Vignon*). — Limites d'explosion dans l'air, **4**, 562 (*Teclun*). — Dos. du naphthalène, **4**, 618 (*Dickenson Gair*). — Énergie transf. en travail externe par explosion, **4**, 648 (*Gill, Haynes*). — Dos. de CS^2 , **4**, 732 (*Harding, Doran*). — Déterm. du benzène, **4**, 1167 (*Dennis, McCarthy*). — Infl. sur la corrosion des tuyaux de fonte, **4**, 1168 (*Dudley*). — Hygromètre pour déterm. la temp. minima du gaz dans les conduites principales, **4**, 1644 (*Tutwiler*). — Utilisat. des résidus cyanés de la fabricat., **4**, 1596 (*Grossmann*).
- GÉLATINE. Hydrol. par HF , **3**, 187 (*Hugouenq, Morel*). — Digest. par le suc hépatopancréatique des céphalopodes, **3**, 352 (*Sellier*). — Précipitat. et insolubilisat., **3**, 743, 760 (*Lumière, Seyewetz*). — Solub. en prés. de div. électrolytes, **3**, 1055 (*Larguier des Bancels*). — Hydrol. comparée par HCl et SO^4H^2 , **3**, 1150 (*Hugouenq, Morel*). — Remplacement de l'albumine dans l'alimental., **4**, 42 (*Rona, Mueller*). — Act. de NO^2H , **4**, 142 (*Skraup*). — Emulsion avec l'huile de paraffine, **4**, 1028 (*Pickering*). — Comb. avec la clupéine, **4**, 1346 (*Hunter*). — Ac. volatils formés par putréfact., **4**, 1370 (*Neuberg, Rosenberg*). — Act. de Cl ; dos., **4**, 1465, 1466 (*Cross, Bevan, Briggs*). — Comb. avec le tannin, **4**, 1569 (*Wood*). — Act. des hypochlorites. Dos. dans les papiers et en sol., **4**, 1662, 1663 (*Cross, Bevan, Briggs*).
- GENTIANOSE. Act. du suc pancréatique et du suc intestinal de chien. Hydrol. par le suc gastro-intestinal de certains invertébrés, **3**, 848 (*Barthet, Bierry*).
- GENTISIQUE. Voy. BENZOÏQUE (*Oxy-2.5*) (*Di-*).
- GENTISIQUE (HOMO-) (Ac.). Absence dans le jus de betterave, **4**, 47 (*Schulze*). — Form. à part. de div. dipeptides dans l'org. des alcaptonuriques, **4**, 376 (*Abderhalden, Bloch, Rona*). — Act. de la tyrosinase, **4**, 1355 (*Abderhalden, Guggenheim*). — Infl. de l'o et de la m-

- tyrosine sur l'excrétion, **4**, 1363 (*Blum*).
- GÉRANIOL. Transf. catalyt. en citral, **3**, 51. — Déshydrat. catalyt., **3**, 123 (*Bouveault*). — Prés. dans l'essence de *Tétranthera polyantha* var. *citrata*, **3**, 388 (*Charabot, Laloue*). — Prés. de l'acétate dans l'essence d'eucalyptus *macarthuri*, **4**, 176 (*Smith*). — Prés. dans l'essence de muscade, **4**, 1097 (*Power, Salway*).
- GLAUCOPHANIQUE (ETHYL -) (Ac.). Propr. et dér. du prod. de transf. Act. de l'hydrazine, **4**, 1505 (*Liebermann, Truchsess*).
- GLAUCOPHANIQUE (MÉTHYL -) (Ac.). Act. du méthylate de Mg en sol. de CHCl₃, **4**, 1505 (*Liebermann, Truchsess*).
- GLIADINE. Act. du bacillus mesentericus, **4**, 352 (*Abderhalden, Eimerring*). — Digest. stomacale, **4**, 377 (*London, Sagelmann*). — Extract. de la farine de froment, propr., **4**, 1016 (*Osborne, Harris*). — Déterm. au polariscopes, **4**, 1021 (*Shaw*). — Déterm. analyt., **4**, 1168 (*Mathewson*). — Digestion, **4**, 1336 (*Abderhalden, v. Karcsey, London*). — Hydrol., **4**, 1484 (*Fischer, Abderhalden*).
- GLOBULINE. Déterm. des bases hexoniques par hydrol.; act. de NO²H, **4**, 141 (*Lampel*). — Dissoc. de la globuline du sérum en variant la conc. de l'ion H. Poids moléc., **4**, 147 (*Brailstord - Robertson*). — Equil. avec SO⁴Mg et H²O, **4**, 292 (*Scaffidi*). — Extract. de la globuline de la farine, **4**, 1015 (*Osborne, Harris*).
- GLOBULINE (DÉSAMIDO-). Prep. par act. de NO²H sur la globuline. Hydrol., **4**, 141, 142 (*Lampel*).
- GLUCINUM. Propr. du pierate, poids moléc., **4**, 89 (*Glassmann*). — Propr. de l'acétate, comb. avec la pyridine, **4**, 203 (*Steinmetz*). — Sep. de Fe et Al. Dos., **4**, 726 (*Parsons, Barnes*). — Prép. et prop. des silicates, **4**, 757 (*Gierstein*). — Sulfates basiques solubles, **4**, 761 (*Parsons, Robinson, Fuller*). — Act. des nitrates de Ag et Hg sur GlO, **4**, 979 (*Biltz, Zimmermann*). — Sels org. div., **4**, 1115 (*Glassmann*). — Rech. qualit., **4**, 1380 (*Noyes, Bray, Spear*). — Poids atom., valence, **4**, 1539 (*Tanatar*).
- GLUCONEPTONIQUE (Ac.). Electrol., **4**, 1312 (*Neuberg*).
- GLUCONIQUE (Ac.). Transf. du sel mercurique en *d*-arabinose, **3**, 228, 431 (*Guerbet*). — Form. du nitrile pentacétylé à part de l'oxime du glucose, **4**, 1012 (*Behrend*). — Electrol., trans. en arabinose, **4**, 1312 (*Neuberg*).
- GLUCOSAMINE. Form. par hydrol. de la pepsine, **3**, 886 (*Hugouancq, Morel*). — Destinée du dér. acétylé dans l'org., **4**, 49 (*Meyer*). — Act. des diastases du placenta, **4**, 50 (*Savaré*). — Transf. en sol. aq. ou méthylalcool. Transf. dans l'org., **4**, 1327, 1328 (*Stolte*). — Form. à part. de la subst. de soutien de *Veilella Spirans*, **4**, 1443 (*Henze*).
- GLUCOSE. Dos. par la liq. de Fehling, **3**, 44 (*Lafon*). — Form. par hydrol. de la sambunigrine, de la prulaurasine, de l'amygdonitrile-glucoside, **3**, 222 (*Bourquelot, Hérissey*). — Act. sur les liq. cupro-potassiques, **3**, 975, 978 (*Pieraerts*). — React. color. avec l'huile de sésame, **3**, 993, 994, 995 (*Fleig*). — Form. à part. du mannose sous l'infl. d'un ferment soluble, **3**, 1056 (*Gatin*). — Dos. dans l'urine, **3**, 1056 (*Repton*). — React. avec l'orcine chlorh., seul ou en prés. de xylase, **3**, 1162 (*Pieraerts*). — Comb. avec la guanidine, propr., **4**, 113 (*Morrel, Bellars*). — Stabilité et toxicité de la comb. bisulfatique, **4**, 300 (*Kerp*). — Act. de O₂, **4**, 332 (*Harries, Langheld*). — Form. de bases pyrimidiques par act. de SO⁴H² sur les mél. de glucose avec l'adénine et la guanine, **4**, 354 (*Burrian*). — Infl. de la temp. sur la teneur dans le sang, **4**, 366 (*Emden, Luthje, Liefmann*). — Form. à part. de la calmatambine, **4**, 456 (*Pyman*). — Sapidité, **4**, 564 (*Becker, Herzog*). — Pou. rot. des sol. dans NH³, CH³NH² et SO² liq., **4**, 650 (*Sherry*). — Pression osmotique et cryoscopie des sol., **4**, 747 (*Morse, Frazer*). — Vit. de multiro. en sol. choch., **4**, 752 (*Hudson*). — Act. de l'acétate de Cu, **4**, 776 (*McLeod*). — Vit. de ferment. alcool., **4**, 850 (*Slator*). — Constit. de l'osazone, **4**, 917 (*Baly, Tuck, etc.*). — Form. à part. de l'indican, **4**, 948 (*Perkin, Bloxam*). — Caract. en prés. de maltose, lactose, saccharose, **4**, 1021 (*Hunkel, Sherman*). — Propr. du β -glucose et de son pentacétate α et β -phénylhydrazone. Dér. acétylés de l'oxime, transf. en nitrile pentacétylgluconique, **4**, 1041, 1042 (*Behrend*). — Prés. dans le micromeria chamissonis, **4**, 1153 (*Power, Salway*). — Pt. de f. de l'osazone, **4**, 1218 (*Fischer*). — Infl. sur la solub. de N et H dans H²O, **4**, 1301 (*Hufner*). — Form. par hydrol. des hydrates de carbone de la levure, **4**, 1312 (*Meigen, Spreng*). — Rech.

- dans les prod. d'autolyse de la levure, **4**, 1355 (*Salkowski*). — Transf. en alcool sous l'infl. exclusive de catalyseurs minéraux, **4**, 1371 (*Schade*). — Déterm. dans le sang, **4**, 1390 (*Bang*). — Rech. sur le sucre du sang, **4**, 1391 (*Rona, Michaelis*). — Dos. **4**, 1454 (*Kinoshita*). — Infl. de l'ac. lactique sur la fermentation, **4**, 1527 (*Slator*). — Form. d'alc. amyl. par fermentat. au moyen du jus de levure, Infl. de la leucine sur la fermentat., **4**, 1528 (*Pringsheim*). — Prés. dans le thé de Java Form. par hydrol. des semences et de l'écorce de cacao, **4**, 1531 (*Maurerbrecher, Tollens*). — Dos. par la méth. de Bang, **4**, 1594 (*Jessen-Hanssen*). — Dos. dans l'urine, **4**, 1595 (*Funaro*). — Form. par hydrol. de div. celluloses, **4**, 1604 (*Ernest*). — Act. du zincato d'Am en prés. d'ald. acétique, **4**, 1641 (*Windaus*).
- GLUCOSE (MÉTHYL-) (TÉTRA-). Prop. de l'oxime, des dér. chloré et bromé. Constit., **4**, 985 (*Ihrine, Moodie*).
- GLUCOSIDES. Glucosides cyanogénétiques dans les mat. aliment., **4**, 1571 (*Henry, Auld*).
- GLUTACONIQUE (Ac.). Cond. de l'éth. sodé avec le bromure d'éthylène, **4**, 809 (*Fecht*). — Cond. avec le diazobenzène, **4**, 1416 (*Henrich, Thomas*).
- GLUTACONIQUE (Ald.). Act. de l'anli. acétique sur la bis-chloranilide. Monochloranilide et phénylhydrazone, **4**, 1081, 1082 (*Zincke, Schreyer*).
- GLUTACONIQUE (CARBOXY-) (DI-) (Ac.). Act. de I sur le dér. sodé de l'éth., **4**, 855 (*Guthzeit*).
- GLUTACONIQUE (MÉTHYL-2,4-) (DI-) (Ac.). Prép. et propr. de la lactone du dér. oxy-**4**, **4**, 1045 (*Fittig, Kraus*).
- GLUTAMIQUE (Ac.). Cond. avec l'isocyanate de menthylo, **3**, 567 (*Vallec*). — Form. dans l'hydrol. des plastéines, **4**, 51 (*Rosentfeld*). — Act. de O², **4**, 332 (*Harries, Langheld*). — Teneur dans le sang des animaux nourris de gliadine ou d'albumine, **4**, 350 (*Abderhalden, Funk, London*). — Teneur dans l'org. de div. animaux, **4**, 351 (*Abderhalden, Gigon, Straus*). — Form. par hydrol. de l'oxyhémoglobine, **4**, 353 (*Abderhalden, Baumann*). — Form. par act. du bacillus mesentericus sur la gliadine, **4**, 353 (*Abderhalden, Emmerling*). — Form. par hydrol. de la syntonine, **4**, 353 (*Abderhalden, Sarokin*). — Form. par hydrol. de la lactalbumine, **4**, 354 (*Abderhalden, Pribram*). —
- Infl. sur le diabète phlorizique, **4**, 363 (*Baer, Blum*). — Form. par hydrol. de la kératine, de l'ichtylépidine, de la fibrine, **4**, 374, 375 (*Abderhalden, Voitinovic*). — Form. par hydrol. de l'avénine, **4**, 622 (*Abderhalden, Hæmælzinen*). — Cond. de l'éth. éthyl. avec l'ald. acétique et CNH. Propr. du dér. n- α -propionique, **4**, 1210 (*Stadnikof*). — Form. par hydrol. des protéiques dans div. conditions, **4**, 1333 (*Abderhalden, Funk*). — Form. par hydrol. de la soie d'araignée, **4**, 1335 (*Fischer*). — Infl. sur le dédoublement diastasique de la glycyltyrosine, **4**, 1338 (*Abderhalden, Gigon*). — Teneur dans les œufs plus ou moins couvés, **4**, 1343, 1344 (*Abderhalden, Kempe*). — Form. par hydrol. de l'hordeïne, **4**, 1352 (*Kleinschmitt*). — Form. par hydrol. de l'ac. paranucléique de la caséine, **4**, 1360 (*Reh*). — Form. par hydrol. d'une peptone, **4**, 1445 (*Rogosinsky*). — Prép. et propr. du dér. α -bromoisocaproyle, **4**, 1501 (*Fischer*).
- GLUTAMIQUE (LEUCYL-) (Ac.). Prép., propr., dér., **4**, 1501 (*Fischer*).
- GLUTARIQUE (Ac.). Form. par oxydat. du cyclohexanol, **3**, 439 (*Bouveault, Locquin*). — Prép. et propr. de l'anli. glutaréthylque, **3**, 799 (*Mol*). — Infl. sur le diabète phlorizique, **4**, 363 (*Baer, Blum*). — Coeff. de partage, C¹⁸ d'équil., conduct. des sol. salines, **4**, 1286 (*Chandler*). — (Oxy-2,4-) (Di-) (Ac.). Prép. des isom. inactif et dextrogyre à part. de l'ac. isosaccharique. Propr., sels div., **4**, 231 (*Kilian, Matthes*). — Mono et dilactones, **4**, 1044 (*Fittig*). — (Oxy-) (Tri-) (Ac.). Form. par oxydat. du sucrose. Sel de Ca et Sr, **4**, 435 (*Mayer, Tollens*).
- GLUTARIQUE (Ald.). Form. d'un prod. de déshydrat. par oxydat. catalyt. de l'amylglycol-1,3, **3**, 758 (*Freundler, Maillard*).
- GLUTARIQUE (ACÉTYL-2-) (Ac.). Cond. du dér. sodé avec le β -iodopropionate d'éthyle, **4**, 937 (*Perkin, Simonsen*).
- GLUTARIQUE (CÉTO-2-) (Ac.). Prép., propr., **3**, 806 (*Blaise, Gault*).
- GLUTARIQUE (ÉTHYL-2,3,4-) (Tri-) (Ac.). Form. à part. de l'ac. éthyl-4-heptane-tétracarbonique-3,3,5,5, **4**, 934 (*Koetz*).
- GLUTARIQUE (ÉTHYL-3-DIMÉTHYL-2,4-) (Ac.). Form. de 2 nitriles isom. du dér. dioxy-2,4 à part. de l'éthylacétylacétone. Lactonitriles. Prép. et propr. du dér. dioxy-2,4, de sa di lactone et de sa monolactone, **4**, 1044, 1046, 1047 (*Fittig, Peters*).

GLUTARIQUE (ÉTHYLÈNE-2,2-) (Ac.).
Prép. par cond. de l'éth. glutaconique sodé avec $C^2H^4Br^2$ et à part. du vinyltriméthylène. Propr., nitrile, **4**, 809, 810 (*Fecht*).

GLUTARIQUE (ÉTHYL-2-MÉTHYL-4-) (Ac.). Form. du dinitrile du dér. dioxy-2,4 à part. de la propionylactone; propr., lactonitrile. Prép. et propr. du dér. dioxy-2,4, de sa mono et de sa dilactone, **4**, 1045, 1046 (*Fittig*, v. *Panayeff*).

GLUTARIQUE (ISOPROPYL-3-) (Ac.).
Prép., réduct. de l'anil., **3**, 295 (*Blanc*).

GLUTARIQUE (MÉTHYL-3-) (Ac.). Form. du dér. hydroxylé à part. de l'octane du goudron de houille, **4**, 222 (*Ahrens*). — Prép. et propr. du dér. ω -trichloré, **4**, 934 (*Kötz*).

GLUTARIQUE (MÉTHYL-2,4) (Di-) (Ac.).
Prép. et propr. du dér. dioxy-2,4, de sa di et de ses monolactones, **4**, 1045 (*Fittig*, *Krauss*).

GLUTARIQUE (PROPYL-2-MÉTHYL-4-) (Ac.). Form. du dinitrile du dér. dioxy-2,4 à part. de la butyrylactone, propr. lactonitrile, **4**, 1044, 1046 (*Fittig*, v. *Panayeff*).

GLUTANOL. Prés. dans le vernis des feuilles d'*Alnus glutinosa*, propr., **4**, 1478 (*Euler*).

GLUTÉINE. Extract. de la farine de froment, **4**, 1016 (*Osborne*, *Harris*).

GLUTINE (DÉSAMIDO-). Prép., hydrol., **4**, 142 (*Skraup*).

GLUTINIQUE (Ac.). Prés. dans le vernis des feuilles d'*Alnus glutinosa*, propr., **4**, 1478 (*Euler*).

GLUTINOL. Prés. dans le vernis des feuilles d'*Alnus glutinosa*, **4**, 1478 (*Euler*).

GLUTINOLIQUE (Ac.). Prés. dans le vernis des feuilles d'*Alnus glutinosa*, **4**, 1478 (*Euler*).

GLYCÉRINE. Comb. avec la cholestérine présentant le phénomène des cristaux liquides, **3**, 218 (*Gaubert*). — Cond. de la monochlorhydrine avec CNK, **3**, 834 (*Carré*). — Transf. catal. en acroléine, **3**, 803, 828 (*Senders*). — Réact. color. avec l'huile de sésame, **3**, 992 (*Fleig*). — Couleur, **3**, 1046 (*Spring*). — Cond. de la dichlorhydrine avec le phénol, **4**, 9 (*Cohn*, *Plöhm*). — Infl. sur la conduct. électr. et le frottement interne des sol. de KCl et KBr, **4**, 77 (*Lemké*). — Prép. et propr. de div. diglycérides sym. et de triglycérides mixtes, **4**, 226 (*Grün*, *Schacht*). — Prép. et propr. de div. triglycérides mixtes, **4**, 227, 228 (*Grün*, *Theimer*). — Infl. sur la vit. d'act. de S sur SO^2Na^2 , **4**, 467 (*Kremann*,

Huettinger). — Solub. de KCl, KBr, NaCl, AmCl, I, ac. succinique, dans les mél. avec H^2O , **4**, 740 (*Hetz Anders*). — Exist. des glycérides crucique et arachique dans l'huile de navette, **4**, 774 (*Fanto*, *Stritar*). — Saponif. asym. du glycéride de la dibromostéarique par la lipase, **4**, 1043 (*Lewkowitsch*). — Prép. du triglycéride de l'ac. dibromostéarique. Form. de l'isom. d par act. de la lipase, **4**, 1315 (*Neuberg*, *Rosenberg*).

GLYCÉRIQUE (Ac.). Transf. en ald. glycolique par électrol., **4**, 1312 (*Neuberg*). — Cond. de l'éth. avec C^2H^5MgBr , **4**, 1410 (*Paal*, *Zahl*). — Form. à part. de la sérine et de l'isoserine, sels de Ca des isom., et d., **4**, 1483 (*Fischer*, *Jacobs*).

GLYCÉRIQUE (Ald.). Form. par électrol. de l'ac. érythronique, **4**, 1312 (*Neuberg*).

GLYCOCHOLIQUE (Ac.). Réact. color. avec la vanilline ou l'ald. anisique, **3**, 1183 (*Ville*, *Derrien*). — d'affinité, **4**, 1333 (*Bondi*).

GLYCOCYAMINE. Transf. en créatinine dans l'organisme, **4**, 373 (*Dörner*).

GLYCOGÈNE. Disparition postmortelle dans le cœur du chien, **3**, 44 (*Gallin-Gruzewska*). — Dos. dans la foie du lapin avant et après autolyse, **4**, 360 (*Bang*, *Ljungdahl*, *Bohm*). — Disparition dans le foie et les muscles sous l'infl. de la phlorizine, **4**, 333 (*Marum*). — Disparit. dans le placenta, **4**, 1347. — Teneur dans les muscles après la mort, **4**, 1347 (*Moscatti*). — Prés. dans la moelle des os de bœuf, **4**, 1578 (*Nerking*).

GLYCOL. Couleur, **3**, 1046 (*Spring*). — Coeff. de frottement interne, solub. de $C^2H^5^4NI$ et cond. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Form. des éth. o-chloro et o-bromop-benzoylphényles par cond. de $C^2H^5^4Br^2$ avec la chloro-S et la bromo-2-benzophénone. Propr., **4**, 502, 503 (*Kostanecki*, *Lampe*, *Marschalk*). — Déc. par la chaleur en prés. de Al^2O^3 , **4**, 847 (*Ipatiew*). — Act. c SO^2H^2 conc., **4**, 1202 (*Favorsky*).

GLYCOLIQUE (Ac.). Comb. avec la cholestérine présentant le phénomène des cristaux liq., **3**, 218 (*Gaubert*). — Transf. du sel mercurique en ald. formique, **3**, 228, 127 (*Guerbet*). — Infl. sur le diabète phlorizique, **4**, 363 (*Boer*, *Blum*). — Comb. du sel mercurique avec $HgCl^2$, **4**, 229 (*Donk*). — Coeff. de frottement interne du nitrile; solub. de $(C^2H^5^4NI)$ et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Cond.

- du sel de K avec CS². Dér. dithiocarboxylé, etc., **4**, 576 (*Holmberg*). — Form. par act. de l'acétate de Cu sur div. hexoses, **4**, 776 (*McLeod*). — Cond. de l'oxyde de l'éth. éthyl. avec l'oxalate d'éthyle, **4**, 813 (*Johnson, Johns*). — Applic. au fractionnement des terres yttriques, **4**, 836 (*James*). — Sel de Gl, **4**, 1115 (*Glassmann*). — Form. de l'éth. à part. de l'éth. diazoacétique; infl. de div. facteurs, **4**, 1129 (*Bredig, Ripley*). — Conduct. des mél. de l'ac. avec ses sels de K, Na, Ba, **4**, 1291 (*Barmwater*). — Transf. en ClH²O par électrol., **4**, 1312 (*Neuberg*). — Form. par act. de H²O² en sol. alcaline sur le lévulose, **4**, 1528 (*Buchner, Meisenheimer, Schade*).
- GLYCOLIQUE** (Ald.). Form. par act. de l'eau sur le cétène, **4**, 984 (*Wilmore*). — Form. par électrol. de l'ac. glycérique, **4**, 1312 (*Neuberg*).
- GLYCOLIQUE** (Di-) (Ac.). Prép., **3**, 889 (*Jungfleisch, Godchot*). — Cond. de l'éth. avec l'oxalate d'éthyle, **4**, 813 (*Johnson, Johns*).
- GLYCOLS**. Prép. et propr. de div. glycols acétyléniques formés par cond. de $\text{MgC}\equiv\text{CMgI}$ avec div. ald. et cétones, **4**, 1203, 1204, 1205 (*Iotsitch*).
- GLYCERONIQUE** (Ac.). Rech. dans les urines, **3**, 349 (*Hervieux*). — Form. de comb. avec le l-camphérol dans l'org., après ingestion de camphre, **4**, 1576 (*Mayer*). — Rech. dos., réact. color., **4**, 1654 (*Lefevre, Tollens*).
- GLYCYLALANYLAMINO-ACÉTIQUE** (Ac.). Dédoubl. par le mél. des sucs pancréatique et intestinal, **4**, 1355 (*Abderhalden, Kœlker*).
- GLYCYLAMINO-ACÉTIQUE** (Ac.). Act. de NO²H réel, **4**, 235 (*Donk*). — Dédoubl. par l'érepsine, **4**, 347 (*Euler*). — Form. dans l'org. à part. de la dicétopipérazine-2.5, **4**, 1441 (*Abderhalden*). — Cond. du chlorure α -bromisocaproyle avec la tri et la pentaglycylglycine, la leucyoctaglycylglycine et la leucyltriglycylleucyoctaglycylglycine, **4**, 1486 (*Fischer*). — Oxydat. mangan., **4**, 1488 (*Kraemer*). — Propr. du dér. *n*-carboxyle. Cond. du chlorure avec l'éth. phénylamino-acétique, **4**, 1499 (*Leuchs, Manasse*).
- GLYCYLAMINO-ACÉTIQUE** (Di-) (Ac.). Dég. dans le tube digestif, **4**, 1341 (*Abderhalden, London, Vægtlin*). — Dédoubl. par le plasma du sang de bœuf, **4**, 1441 (*Abderhalden, Mc Lester*). — Dédoubl. par les sucs de cristallin et de cerveau, **4**, 1442 (*Abderhalden, Lussana*). — Dédoubl. par le suc de champignons, **4**, 1442 (*Abderhalden, Riliet*). — Hydrol. partielle, **4**, 1484 (*Fischer, Abderhalden*). — Cryoscopie de la sol. aq., **4**, 1501 (*Fischer*).
- GLYCYLAMINO-ACÉTIQUE** (PENTA-) (Ac.). Cond. avec le chlorure d' α -bromisocaproildiglycylglycyle, **4**, 1484 (*Fischer*). — Hydrol. partielle, **4**, 1484 (*Fischer, Abderhalden*).
- GLYCYLAMINO-ACÉTIQUE** (TRI-) (Ac.). Dég. dans le tube digestif, **4**, 1341 (*Abderhalden, London, Vægtlin*). — Cond. avec le chlorure d' α -bromisocaproildiglycylglycyle, **4**, 1486. — Cryoscop. de la sol. aq., **4**, 1501. — Prép. de l'amide, propr., chlorh., picrate, nitrate, **4**, 1501 (*Fischer*).
- GLYCYLAMINO- α -ISOCAPROÏQUE** (Ac.). Dédoubl. du *d-l* par les globules sanguins de cheval, **4**, 351 (*Abderhalden, Deetjen*). — Form. par dédoubl. de son anh. (isobutyl-3-dicétopipérazine), **4**, 1062 (*Fischer, Schrauth*).
- GLYCYLAMINO- α -ISOVALÉRIQUE** (Ac.). Form. de l'anh. par hydrol. de l'élastine, **4**, 1484 (*Fischer, Abderhalden*). — Cryoscop. de l'éth. en sol. aq., **4**, 1501 (*Fischer*).
- GLYCYLAMINO- α -PROPIONIQUE** (Ac.). Hydrol. par le plasma de sang de bœuf, **4**, 1441 (*Abderhalden, Mc Lester*). — Dédoubl. par les sucs de cristallin et de cerveau, **4**, 1442 (*Abderhalden, Lussana*). — Prép., propr., sel de Cu, éth. éthyl., anh., **4**, 1481 (*Fischer, Schulze*). — Form. de l'anh. par hydrol. de la soie, dér. β -naphtalènesulfoné, **4**, 1483 (*Fischer, Abderhalden*).
- GLYOXALIDONE** (MÉTHYL-2-). Form. par cond. de l'aminoacétate avec l'iminoacétate d'éthyle; propr., dér., **4**, 1233 (*Finger*).
- GLYOXALIDONE** (PHÉNYL-2-). Form. par cond. de l'aminoacétate avec l'iminoacétate d'éthyle, **4**, 1239 (*Finger*).
- GLYOXALINE** (MÉTHYL-3 ou 4-). Form. par act. de ZnO ammoniacal sur le galactose et l'arabinose, propr., picrate, picrolonate, act. du chlorure de benzoyle, **4**, 578 (*Inouye*).
- GLYOXALONE** (MÉTHYL-4.5-) (Di-). Prép., propr., diacétate, **4**, 1520 (*Biltz*).
- GLYOXALONE** (PHÉNYL-4.5-DIMÉTHYL-1.3-) (Di-). Prép., propr., **4**, 1520 (*Biltz*).
- GLYOXALONE** (PHÉNYL-4.5-MÉTHYL-3-) (Di-). Prép., propr., dér. acétylé, **4**, 1520 (*Biltz*).
- GLYONIME** (MÉTHYL-) (Di-). Voy. DIACÉTYLE (dioxime).

GLYOXIME-DICARBONIQUE (Ac.). Form. de l'anilide du peroxyde à part. de l'isonitroso-phényl-1-triazol-1.2.3-one-5; propr., 4, 329 (*Dimroth, Taub.*).

GLYOXYLHYDRAZINO-OXALIQUE (Ac.). Form. par hydrol. de l'ac. tétrazine-dicarb.-3.4, propr. du sel d'hydrazine, du sel d'Ag, 4, 604, 605 (*Curtius, Darapsky, Müller*).

GLYOXYLIQUE (Ac.). Act. des diastases du placenta, 4, 50 (*Savarè*). — Prés. dans l'urine de femmes enceintes, 4, 375, 376 (*Hofbauer*). — Prép. de div. hydrazones par cond. de div. phénylhydrazines subst. avec l'ac. dichloracétique. Propr., 4, 582, (*Busch, Meussdorffer*). — Form. à part. de l'ac. glyoxylhydrazino-oxalique, 4, 604, 605 (*Curtius, Darapsky, Muller*). — Form. à part. du tribrométhylidène-diuréthane, 4, 911 (*Diels, Ochs*). — Form. à part. de l'ac. mésoxalique, 4, 1126 (*Denis*). — Act. de la purée de foie, 4, 1366. — Rech. dans l'urine, 4, 1387 (*Granström*). — Form. de l'acéolate de l'éth. par réduct. de l'éth. oxalique, propr., cond. avec l'éth. malonique. Réduct. de l'éth., 4, 1608 (*Traube*).

GLYOXYLIQUE (Ald.). Form. à part. du tartrate mercurique, 3, 228, 429, 43 (*Guerbet*). — Prép. et propr. du monomère et du trimère, 4, 434 (*Harries, Temme*). — Prép., cond. avec l'ald. isobutyrique, 4, 476 (*Rosinger*). — Constit. de l'osazone, 4, 917 (*Baly, Tuck, etc.*). — Pt de f. de l'osazone, 4, 1218 (*Fischer*). — Form. par électrol. de l'ac. tartrique, 4, 1312 (*Neuberg*).

GNOSCOPIQUE. Form. à part. de la narcotine; propr., act. de l'ac. acétique, 4, 1254 (*Rabe*).

GOMME LAQUE. Dos. de la résine, 4, 619 (*Mc Ilhiney*).

GOMMES. Anal., 4, 1388 (*Mc Ilhiney*).

GORGONIQUE (Ac.). Constit. du dér. iodé, ident. avec la diiodotyrosine, 4, 314 (*Henze*); 4, 789 (*Wheeler*).

GOUDRONS. Octanes des huiles du goudron de houille, 4, 221, 222 (*Ahrens*).

GRAINS (HUILE DE). Rech. dans le lard, 4, 621 (*Mc Pherson, Ruth*).

GRAISSES. Dos. de la mat. grasse dans le lait écrémé, 3, 349 (*Lezé*). — Dos. dans le lait, 4, 339 (*Timpe*).

Étherif. des ac. gras sup., 4, 476 (*Twitchell*). — Nature de la graisse des fèces, 4, 624 (*Long, Johnson*).

— Graisse de Niam, 4, 625 (*Lewkowitsch*). — Valeur nutritive de div. graisses, 4, 734 (*Langley*). — Méth. pour découvrir la sophistica-

tion des graisses solides, 4, 1021 (*Smith*). — Digest. dans l'org., 4, 1342 (*Lévités*). — Déterm. dans les tissus animaux, 4, 1388 (*Kuznaga-wa, Suto*). — Déterm. dans les fèces et les denrées alimentaires, 4, 1389 (*Innba*). — Dédoubl. par le tissu pulmonaire, 4, 1438 (*Sieber*). — Anal. et chimie en 1907, 4, 1465 (*Fahrion*). — Saponif. par les lipases végétales, 4, 1547 (*Fokine*). — Composit. et propr. de la moelle des os, 4, 1578 (*Nerking*).

GRANATANINE (MÉTHYL-). Sép. de la diméthylgranatanine, 4, 500 (*Willstactter, Veraguth*).

GRANATANINE (MÉTHYL-) (Di-). Sép. de la méthylgranatanine. Transf. en α -cyclooctadiène, 4, 500 (*Willstactter, Veraguth*).

GRAPHITE. Infl. de div. éléments sur la form. dans les fontes, 3, 219 (*Guillet*). — Densité, 3, 521 (*Le Chatelier, Wologdine*). — Ident. du graphite et du carbone graphitique de recuit dans les fontes. Solub. dans le fer, 3, 522 (*Charpy*). — Absorpt. de mat. color., 4, 165 (*Hubner*). — Solub. dans le dècacyclène, 4, 1198 (*Ostromisslensky*).

GRISÉRINE. Composit., 4, 1597 (*Flury*).

GUANIDINE. Non form. du picrate en prés. d'ac. minéral libre, 3, 925 (*Sistey*). — Cond. avec div. sucres, 4, 113 (*Morrell, Bellars*). — Act. de l'ozone, 4, 332 (*Harries, Langheld*).

— (Oxy-) (Di-). Transf. en ac. amino-azaurorique. Benzoylat., dér. di-benzoylé, propr., 4, 236, 237 (*Wieland, Bauer*).

GUANIDINE (MÉTHYL-). Extract. de l'urine, 4, 332 (*Kutscher*).

GUANINE. Form. par hydrol. de la pepsine, 3, 886, 1151 (*Hugouenq, Morel*). — Transf. en bases pyrimidiques par act. de SO^4H^2 en prés. de glucose, 4, 354 (*Burian*). — Prés. dans le placenta humain, 4, 375 (*Kikkaji, Iguchi*). — Form. à part. des ac. nucléiques, 4, 1333 (*Stendel*). — Form. par hydrol. de l'ac. nucléique du placenta humain, 4, 1344 (*Kikkaji*). — Form. à part. de l'ac. nucléique du pancréas, 4, 1347 (*Stendel*). — Form. par hydrol. de l'ac. guanylique, 4, 1580 (*Levenne, Mandel*).

GUANYLIQUE (Ac.). Prép. à part. du nucléoprotéide du pancréas; propr., 4, 1346 (*Stendel*). — Individualité, 4, 1361 (*Bang*). — Prés. dans le pancréas, 4, 1363 (*v. Fuerth, Jerusalem*). — Form. à part. du nucléoprotéide du foie; propr., hydrol., 4, 1580 (*Levenne, Mandel*).

— Voy. NUCLÉIQUES (Ac.).

GULONIQUE (Ac.). Prép. de la lactone 1 à part. du xylose, transf. en 1-gulose, **3**, 606 (v. *Ekenstein, Blanksma*).

GULOSE. Prép. de l'isom. 1 à part. de la lactone 1-gulonique, transf. en 1-sorbose par Ba (OH)², **3**, 606 (v. *Ekenstein, Blanksma*).

GYNÉSINE. Extract. de l'urine, **4**, 332 (*Kutscher*).

M

HÉLIANTHINE. Couleur et constit. des sels, **4**, 292 (*Hantzsch*).

HÉLIUM. Rech. dans div. minéraux uranifères, **3**, 1176 (*Bordas*). — Infl. sur la décharge négative de Pt et CaO, **4**, 68 (*Horton*). — Prés. dans les gaz des sources de Wiesbaden, **4**, 201 (*Henrich*). — Relat. entre le coeff. de solub. et le frottement interne du solvant, **4**, 395 (*Winkler*). — Act. à très faible pression sur le radiomètre, **4**, 385 (*Dewar*). — Passage à travers les parois de silice, **4**, 417 (*Cameron, Ramsay*). — Form. à part. de l'actinium, **4**, 417 (*Giesel*). — Form. à part. du radium D, **4**, 418 (*Hofmann, Wœlfli*). — Prés. dans les gaz naturels, **4**, 754 (*Gady, McFarland*). — Form. à part. de l'émanation du Ra, **4**, 888 (*Cameron, Ramsay*).

HÉMATÉINE. Act. du lait bouilli, **3**, 751 (*Gaucher*).

HÉMATIQUE (ANHYDRO-) (Ac.). Form. de l'éth. éthyl. à part. de l'hémine, **4**, 1525 (*Kuster, Fuchs*).

HÉMATINE. Cond. de l'hémine avec la phénylhydrazine et la p-bromophénylhydrazine, **4**, 725 (v. *Furth*). — Transf. de l'hémine en éth. de l'ac. anhydrohématérique, **4**, 1525 (*Kuster, Fuchs*).

HÉMATIQUE (Ac.). Dér. div. de l'ac. de l'imide et de l'anhyd. Act. de l'aniline, **4**, 1358 (*Kuster*).

HÉMATOMMIDINE. Non ident. avec la leiphémine, **4**, 1233 (*Hesse*).

HÉMATOMMIDINE (HYDRO-). Prés. dans div. lichens, **4**, 1233 (*Hesse*).

HÉMELLITHÈNE (Oxy-4,6-) (Di-). Cond. avec CH²O, **4**, 1617 (*Luther*).

HÉMELLITHYLIQUE (Alc.). Form. du dér. oxy-4 par cond. de CH²O avec le m-xylénol-1.3.5. Propr., **4**, 1508 (*Auwers*).

HÉMINE. Voy. HÉMATINE.

HÉMINIQUE (Ac.). Act. de CH²I sur le sel d'Ag, **4**, 487 (*Cahn, Speyer*).

— Cond. avec la résorcine, **4**, 926 (*Friedl, Weizmann, Wigler*). — Cond. avec l' α -naphtol, **4**, 930 (*Bentley, Friedl, Weizmann*).

m-HÉMINIQUE (Ac.). Form. à part. de la diméthoxy-5.6- α -hydrindone, **4**, 180 (*Perkin, Robinson*).

HÉMOXYANINE (Oxy-). Propr., **3**, 1055 (*Dhéré*).

HÉMOGLOBINE. Act. sur la phagocytose, **4**, 1576 (*Hamburger, Hekma*). — (Oxy-). Hydrol. de l'oxyhémoglobine du sang de chien, **4**, 353 (*Abderhalden, Baumann*).

HENTRIACONTANE. Prés. dans le morinda longiflora, **4**, 1009 (*Barrowcliff, Tutin*).

HEPTADÉCANE. Form. à part. de la cire du Japon, **4**, 1479 (*Schaaf*).

HEPTADIÈNE (Iso-) [ÉTHYL-1-DIMÉTHYL-1.2-ALLÈNE]. Form. à part. du propénylméthyl-éthylcarbinol. Propr., **3**, 330 (*Gryl*).

HEPTAMÉTHYLENE-IMINE. Prép. et propr. d'un polymère, **4**, 321 (*Brann, Muller*).

HEPTANE. Miscibilité avec les sol. alcalines de div. phénol, **4**, 738, 739 (*Scheuble*). — Prés. dans les essences de térébenthine russes, **4**, 1081 (*Schindelmeyer*). — Act. de SOCl² et FeCl³ sur l'heptano de pétrole, **4**, 1497 (*Hofmann, Ott*). — Form. à part. de l'ac. urushique, **4**, 1509 (*Majima, Cho*). — Nitrat., **4**, 1542 (*Konovalo*).

— (Bromo-1.7-) (Di-). Prép., propr., transf. en heptylglycol-1.7, **3**, 44 (*Dionneau*). — Act. de div. amines sec., **4**, 1553 (*Solonia*).

— (Méthoxy-1.7-) (Di-). Prép., transf. en heptylglycol, **3**, 44 (*Dionneau*).

HEPTANE (Iso-). [ÉTHYL-3-PENTANE]. Nitrat., **4**, 1542 (*Konovalo*).

HEPTANE (Iso-). [DIMÉTHYL-2.4-PENTANE]. Nitrat., dér. nitré tert., propr., réduct.; dér. dinitré, **4**, 99, 1542 (*Konovalo*).

HEPTANE (Iso-). [DIMÉTHYL-3.3-PENTANE]. Form. du dér. diuréiné-2.4 par cond. de la diméthylacétone avec l'urée. Propr., **3**, 1054 (*de Haan*).

HEPTANE-TRICARBONIQUE (Iso-) (Ac.). [MÉTHYL-5-HEXANE-TRICARBONIQUE-1.2.6]. Prép. à part. de l'éth. méthyl-5-cyclohexanone-acétique-2. Propr., éth. triéthyl., **4**, 708 (*Kotz, Kayser*).

HEPTANE-TRICARBONIQUE (Iso-) (Ac.). [DIMÉTHYL-4.4-PENTANE-TRICARBONIQUE-1.1.5]. Prép. de l'éth. par cond. de l'éth. diméthyl-3.3-bromo-5-valérique avec l'éth. malonique sodé.

- Propr., transf. en ac. β , β -diméthylpimélique, méthylat., **3**, 298, 299, 300 (*Blanc*).
- HEPTANE-TRICARBONIQUE (Iso-) (Ac.). [TRIMÉTHYL-1.4.4-BUTANE-TRICARBONIQUE-1.1.4]. Prép. par méthylat. de l'éth. diméthylbutane tricarb., propr., transf. en ac. α , α , δ -triméthyladipique, **3**, 289, 290 (*Blanc*).
- HEPTATRIAZINE-1.2.4 (CÉTO-3-) (CAMPHYL-). Form. par act. de la semicarbazide sur l'ac. camphoroxalique, **4**, 806 (*Tingle, Robinson*).
- HEPTINYLE-ETHYLE (Iso-). (Oxyde). Form. du dér. chloré par cond. de l'oxyde d'éthyle α , β -dichloré avec le bromure d'isopropylacétyle-Mg. Propr., **4**, 1544 (*Kalinine*).
- HEPTYLAMINE. Réact. avec le nitroprussiate et l'acétone, **4**, 1592 (*Charitchkof*).
- (Bromo-7-). Prép., propr., dér. benzoylé, act. de KOH, **4**, 321 (*Braun, Muller*).
- (Chloro-7-). Prép., picrate, **4**, 321 (*Braun, Muller*).
- HEPTYLAMINE (Iso-). [DIMÉTHYL-2.4-AMYLAMINE-2]. Prép. à part. du dér. nitré, propr., **4**, 99 (*Konovalef*).
- HEPTYLENE. Form. à part. de l'ac. urushique, **4**, 1509 (*Majima, Cho*).
- HEPTYLENE (Iso-). [PSEUDOBUTYL-MÉTHYLENE]. Form. à part. du prod. de cond. de $\text{CH}^3\text{Mg Br}$ avec la pinacoline, **3**, 800 (*Henry*).
- HEPTYLÉNIQUE (Iso-) (Alc.). [MÉTHYL-3-HEXÈNE-2-OL-4-]. Form. par cond. de $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgI}$ avec l'ald. tiglique, **4**, 1203 (*Abelmann*).
- HEPTYLÉNIQUE (Iso-) (Alc.). [TRIMÉTHYL-1.1.3-BUTYLÉNIQUE-3]. Prép. à part. du diméthyl-2.4-butyglycol-2.4. Propr., dér. acétylé, oxydat., **4**, 477, 478 (*Franke, Kohn*).
- HEPTYLÉNIQUE (Iso-) (Alc.). [PROPÉNYLÉTHYL-MÉTHYL-CARBINOL]. Prép. par cond. de l'éthylidène-acétone avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgI}$. Propr., déshydrat., **3**, 379, 380 (*Gry*).
- HEPTYLGLYCOL-1.7. Prép., propr., diacétine, **3**, 44 (*Dionneau*).
- HEPTYLGLYCOL-1.2 (Iso-). Form. de la chlorhydrine-1-éthylène-2 par cond. de l'éth. bichloré avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{Mg Br}$. Propr., **4**, 1322 (*Houben, Fuhrer*).
- HEPTYLGLYCOL (Iso-). [MÉTHYL-2-HEXYLGLYCOL-2.6]. Form. par act. de CH^3MgI sur l'éth. acétylbutyrique, propr., oxyde, **4**, 478 (*Kovacevic*).
- HEPTYLGLYCOL (Iso-). [DIMÉTHYL-2.2-AMYLGLYCOL-1.3]. Form. par act. de $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ sur l'éth. oxypivalique. Synth. à part. de l'ac. diméthyl-2.2-oxy- β -valérique. Propr., **3**, 1008 (*Letellier*).
- HEPTYLGLYCOL (Iso-) [DIMÉTHYL-2.4-AMYLGLYCOL-2.3]. Form. par réduct. du diméthylisobutyrylcarbinol, **4**, 1206 (*Favorsky*).
- HEPTYLGLYCOL (Iso-). [DIMÉTHYL-2.4-AMYLGLYCOL-2.4]. Prép. par cond. de CH^3MgI avec l'alc. diacétonique. Propr., act. de SO^3H^2 , **4**, 47 (*Franke, Kohn*).
- HEPTYLIQUE (Ac.). Sel mercurique, **3**, 566 (*Bornwater*). — C^2 d'éther, par CH^3OH , **4**, 853 (*Sudborough, Gittins*). — Form. de l'éth. heptyl. par act. de l'éthylate d'Al sur l'ald. heptyl., **4**, 1122 (*Tichtchenko*). — Non transf. en acétone dans le foie, **4**, 1447 (*Emden, Marx*).
- (Amino-7-) (Ac.). Synth. à part. de la benzoyl- α -chloromylamine. Propr., dér. benzènesulfonylé, **4**, 660 (*Braun*).
- HEPTYLIQUE (Alc.). Form. de l'heptylate par act. de l'éthylate d'Al sur l'œnanthol, **4**, 1122 (*Tichtchenko*).
- HEPTYLIQUE (Ald.). Act. de l'éthylate d'Al, **4**, 1122 (*Tichtchenko, Alexandrof*). — Act. de $\text{IMgC}\equiv\text{CMgI}$ et de $\text{CH}\equiv\text{CMgI}$, **4**, 1203 (*Iotsitch*).
- HEPTYLIQUE (Iso-) (Ac.). Déshydrogénat. catal. du dér. hydroxy-**3**, **3**, 123 (*Bouveault*). — p-Toluide, nitro-**3**-p-toluide, isohéptyl-4-toluylène-diamine-1.3.4 et isohéptyl-4-aziminotoluène, **4**, 255 (*Fichter, Rosenberger*).
- HEPTYLIQUE (Iso-) (Ac.). [DIMÉTHYL-2.2-VALÉRIQUE]. Réduct. du dér. oxy-**3**, **3**, 1008 (*Letellier*).
- HEPTYLIQUE (Iso-) (Ac.). [DIMÉTHYL-2.4-VALÉRIQUE]. Form. de la lactone du dér. dihydroxylé-2.4 à part. de l'alc. triméthyl-1.3.3-butyliénique-**3**. Propr., **4**, 478 (*Franke, Kohn*).
- HEPTYLIQUE (Iso-) (Ac.). [DIMÉTHYL-3.3-VALÉRIQUE]. Prép. du dér. bromé-5 à part. de la diméthylvalérolactone. Propr., éth. éthyl; transf. en ac. α , α -diméthyladipique, **3**, 291, 292. — Cond. de l'éth. bromé-5 avec les éth. cyanacétique, malonique et méthylmalonique sodés, **3**, 293, 300 (*Blanc*).
- HEPTYLIQUE (Iso-) (Ac.). [TRIMÉTHYL-2.2.3-BUTYRIQUE]. Form. du dér. oxy-**3** par cond. de CH^3MgI avec l'éth. diméthylacétylacétique, **4**, 1602 (*Slavianoff*).
- HEPTYLIQUE (Iso-) (Alc.). [ISOBUTYL-DIMÉTHYL-CARBINOL]. Form. du dér. aminé-3 par cond. de la diacétone-mine avec CH^3MgI . Propr. dér., **4**, 478, 479 (*Kohn*).
- HEPTYLIQUE (Iso-) (Alc.). [ISOAMYL-MÉTHYL-CARBINOL]. Form. du dér. méthylaminé-4 par réduct. de la céton

- corresp.; cond. avec CH_3O , **4**, 105 (*Kohn*).
- HEPTYLIQUE (Iso-) (Alc.). [DIISOPROPYLCARBINOL]. Comb. avec HI , HBr , HCl , **4**, 1200 (*Favorsky*).
- HEPTYLIQUE (Iso-) (Alc.). [TRIÉTHYLCARBINOL]. Form. du dér. β -chloré par act. de $\text{C}^2\text{H}_5\text{MgI}$ sur la β -chlorodihéthylcétone. Propr., act. de KOH , de $(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{NH}$. Propr. du dér. β -diéthylaminé, **3**, 282, 283 (*Maire*).
- HEPTYLIQUE (Iso-) (Alc.). [PENTAMÉTHYLIQUE]. Form. par act. de CH^3MgBr sur la monochlorhydrine tétraméthylénique, **3**, 560. — Prép. et propr. de l'acétate, **3**, 800. — Prép. par cond. de CH^3MgBr avec la pinacoline, du chlorure de pseudobutyle-Mg avec l'acétone. Bromure corresp., propr., act. sur CH^3MgBr , **4**, 109. — Prép. par cond. de CH^3MgBr avec l'éth. α -chlorisobutyrique, hydrate, **4**, 104 (*Henry*).
- HEXADECATÉTRÈNE-GLYCOL (Iso-). [TÉTRAALLYL-1.1.4.4-BUTYLGlyCOL-2.3]. Form. par cond. de l'éth. chloracétique avec l'iode d'allyle et Zn , **4**, 103 (*Reformatsky*).
- HEXADIÈNE-1.5 [DIALLYLE]. Relat. entre les propr. optiques et la constit., **4**, 651 (*Bruh*).
- HEXADIÈNE. [ISODIALLYLE]. Réfract. et dispersion moléc., relat. avec la constit., **4**, 651 (*Bruh*).
- HEXADIÈNE-2.4. Form. dans la prép. de l'oxyde de tétraméthyléthylène à part. de la pinacone, **3**, 204 (*Delacre*).
- HEXADIÈNE (Iso-) [MÉTHYL-2-PENTADIÈNE-2.4]. Prép. à part. de l'éthyl-triméthyl-triméthylène-imine. Propr., constit., **4**, 107 (*Kohn*, *Morgens-tern*). — Form. à part. de la tétraméthyltriméthylène-imine, **4**, 109 (*Kohn*, *Schlegl*).
- HEXADIÈNE (Iso-). [DIMÉTHYL-2.3-BUTADIÈNE-1.3]. Form. dans la prép. de l'oxyde de tétraméthyléthylène à part. de la pinacone, **3**, 204, 208 (*Delacre*).
- HEXADIÈNE (Iso-). [TRIMÉTHYLLÈNE]. Form. à part. du propényldiméthylcarbinol, **3**, 379 (*Gry*).
- HEXANE. Pu de f., **4**, 299 (*Guttmann*). — Form. à part. de l'ac. urushique, **4**, 1509 (*Majima*, *Cho*). — (Bromo-1.5-) (Di-). Act. de div. amines sec., **4**, 1554 (*Solonina*). — (Bromo-1.6-) (Di-). Transf. en dér. méthoxy-bromé, **3**, 44 (*Dionneau*). — Form. du dér. di-Mg par act. de Mg sur le bromure de triméthylène, **4**, 115 (*Zelinsky*, *Guth*). — Act. de div. amines sec., **4**, 1553 (*Solonina*).
- (Bromo-2.3-) (Di-). Act. de div. amines sec., **4**, 1554 (*Solonina*). — (Bromo-2.5-) (Di-). Act. de div. amines sec., **4**, 1554 (*Solonina*). — (Bromo-1-méthoxy-6-). Prép., propr., cond. du magnésien avec $\text{BrCH}^3\text{OCH}^3$, **3**, 44 (*Dionneau*). — (Iodo-2-). Form. à part. de la manite, **4**, 222 (*Michael*, *Hartmann*). — (Iodo-3-). Form. à part. de la manite, **4**, 222 (*Michael*, *Hartmann*).
- HEXANE (CÉTO-2.4-) (Di-). Cond. avec le nitrosodiméthylaniline. Transf. en tricéthoxane, **4**, 687 (*Sachs*, *Hérol*).
- HEXANE (CÉTO-2.3.4-) (Tri-). Prép. à part. du dicéthoxane-2.4, Propr., cond. avec la p-phénylène-diamine, **4**, 687 (*Sachs*, *Hérol*).
- HEXANE (Iso-). Form. par hydrogénat. de l'isopropylidène-cyclopropane, **4**, 1625, 1626 (*Zelinsky*). — (Bromo-1.2-) (Di-). Act. de div. amines sec., **4**, 1554 (*Solonina*). — (Amino-4-bromo-2-). Form. par act. de HBr sur la diacétone-camine, act. de KOH . Form. du dér. α -méthylé à part. de la méthyl-di-actone-camine. Act. de KOH , **4**, 657 (*Kohn*).
- HEXANE (Iso-). [MÉTHYL-3-PENTANE]. Form. du dér. diuréiné-2.4 par cond. de la méthylacétylacétone avec l'urée. Propr., **3**, 1054 (*de Haan*).
- HEXANE (Iso-). [DIISOPROPYLE]. Extract. des pétroles, nitrat., dér. nitré, propr., dér. dinitré, **4**, 98 (*Konovalof*). — Act. de div. amines sur sur le dér. dibromé ditertiaire, **4**, 1554 (*Solonina*). — Prép. et propr. du dér. bromé-2, **4**, 1602 (*Slavianof*).
- HEXANE-TRICARBONIQUE (Iso-) (Ac-). [DIMÉTHYL-4.4-BUTANE-TRICARBONIQUE-1.1.4]. Prép. de l'éth. par cond. du malonate d'éthyle sodé avec l'éth. γ -bromodiméthylbutyrique. Propr.; transf. en ac. α - α -diméthyladipique; méthylat., **3**, 288, 289 (*Blanc*).
- HEXATRIÈNE. Pou. rot. magnét.; pou. réfringent et pou. dispersif., comp. avec le benzène, **4**, 74 (*Perkin*).
- HEXYLAMINE (Iso-). [DIMÉTHYL-2.3-BUTYLAMINE]. Prép. à part. du dér. nitré corresp., propr., chlorh., transf. en alcool, **4**, 99 (*Konovalof*).
- HEXYLCARBINOL (ACÉTYNYL-). Form. par act. de $\text{CH}\equiv\text{CMgI}$ sur l'œnanthol, propr., **4**, 1203 (*Iotsitch*).
- HEXYLÉCETONE (MÉTHYL-). Etude du transport des ions dans les sol. bromhydriques, **4**, 420 (*Steele*). — Cond. avec $\text{IMgC}\equiv\text{CMgI}$, **4**, 1204 (*Iotsitch*).

HEXYLÉTONE (MÉTHYLISO-). [ISOAMYL-2-ACÉTONE]. Prép. propr., réduct., **4**, 221 (*Clarke*).

HEXYLE (Iodure). Constit. de l'iodure de la mannite, **4**, 222 (*Michael, Hartmann*).

— Voy. HEXANE (Iodo-).

HEXYLÈNE. Form. à part. de l'ac. urusique, **4**, 150 (*Majima, Cho*).

HEXYLÈNE (ISO-) [MÉTHYL-2-AMYLÈNE-4]. Form. du dér. diméthylaminé-2 à part. de la tétraméthyl-1.2.2.4-triméthylène-imino. Transf. en méthyl-2-pentadiène-2.4, **4**, 109 (*Kohn, Morgenstern*). — Act. de HI sur le dér. diméthylaminé, **4**, 559 (*Goldschmiedt*).

HEXYLÈNE (ISO-). [MÉTHYL-4-AMYLÈNE-4]. Form. du dér. diméthylaminé-2 à part. de la tétraméthyl-1.2.2.4-triméthylène-imino, transf. en méthyl-2-pentadiène-2.4, **4**, 109 (*Kohn, Morgenstern*).

HEXYLÈNE (ISO-). [ISOPROPYL-1-MÉTHYL-1-ÉTHYLÈNE]. Form. par déshydrat. du diméthylisopropylcarbinol, **3**, 314 (*Henry*).

HEXYLÈNE (ISO-). [TÉTRAMÉTHYLÉTHYLÈNE]. Prép. et purifcat. de l'oxyde. Propr., act. de H^2O , HCl , HBr ; hydrogénat., **3**, 203, 204, 208, 209, 210 (*Delacre*). — Form. par déshydrat. du diméthylisopropylcarbinol, **3**, 314. — Act. de CH^3MgBr sur la chlorhydrine, corresp., **3**, 560 (*Henry*). — Form. à part. du tétraméthyl-2.3.3.4-amyglycol-2.4. Cond. avec HBr , **4**, 1002 (*Slavianof*).

HEXYLÉNIQUE (ISO-) (AC.). [MÉTHYL-2-PENTÉNOÏQUE-3]. *p*-Toluide. Act. de la toluylène-diamine-1.3.4, **4**, 255 (*Fichter, Rosenberg*).

HEXYLÉNIQUE (ISO-) (AC.). [MÉTHYL-4-PENTÉNOÏQUE-2]. Cond. de l'éth. avec l'ac. cyanacétique sodé, **3**, 294, 295, (*Blanc*).

HEXYLÉNIQUE (ISO-) (ALC.). [MÉTHYL-2-PENTÈNE-3-OL-2]. Prép. par cond. de l'éthylidène-acétone avec CH^3MgI . Propr., déshydrat., **3**, 378, 379 (*Gryl*). — Form. par cond. de CH^3MgBr avec l'éthylidène-acétone. Propr., **4**, 1144 (*Kohler*).

HEXYLÉNIQUE (ISO-) (ALC.). [MÉTHYL-3-PENTÈNE-3-OL-2]. Form. par cond. de CH^3MgI avec l'ald. liglique. Propr., **4**, 1203 (*Abelmann*).

HEXYLÉNIQUE (ISO-) (ALC.). [ISOCROTONYLMÉTHYL-CARBINOL]. Form. à part. de la γ -bromallyl-acétone, **4**, 118 (*Gardner, Perkin*).

HEXYLÉNIQUE (ISO-) (ALC.). [ALLYLDIMÉTHYL-CARBINOL]. Réduct. par H et Ni sous pression, **4**, 1547 (*Fokine*).

HEXYLGLYCOL-1.2 (ISO-). Form. de la chlorhydrine-1 éthylène-2 par cond.

de l'éth. bichloré avec $i-C^4H^5MgBr$, propr., **4**, 1322 (*Houben, Fuhrer*).

HEXYLGLYCOL (ISO-) [MÉTHYL-2-AMYLGLYCOL-2.5]. Prép. par cond. de CH^3MgI avec l'ac. acétylpropylique. Propr., transf. en diméthyltétrahydrofurane, **4**, 478 (*Kovacevic*).

HEXYLGLYCOL (ISO-) [ÉTHYL-2-MÉTHYL-2-PROPYLGLYCOL-1.3]. Form. par act. de KOH sur l'aldol corresp., prop., oxydat., **4**, 775 (*Neustadter*).

HEXYLIQUE (ACÉTYL-ISO-) (AC.). [MÉTHYLACÉTYL-5-VALÉRIQUE]. Form. par oxydat. du diméthyl-1.3-cyclohexène, **4**, 1561 (*Zélinisky*).

HEXYLIQUE (ISO-) (AC.). [MÉTHYL-3-VALÉRIQUE]. Destinée du dér. méthylaminé-2 dans l'organisme, **4**, 1365 (*Friedmann*). — Form. par putréfact. de la caséine et de la gélatine, **4**, 1370 (*Neuberg, Rosenberg*). — Dédoubl., sels de brucine et d'Ag des 2 isom., **4**, 1545 (*Neuberg, Rewald*). — Synth. des dér. bromé-2 et aminé-2 (iso-leucine), **4**, 1551 (*Brasch, Friedmann*).

HEXYLIQUE (ISO-) (AC.). [ÉTHYL-2-BUTYRIQUE]. Transf. du dér. α -bromé en diéthylcétone, **4**, 1128 (*Mossler*).

HEXYLIQUE (ISO-) (AC.). [DIMÉTHYL-2.2-BUTYRIQUE]. Form. du dér. hydroxylé-1^{er} par act. de KOH sur l'ald. corresp., propr., sel de Ca, **4**, 775 (*Neustadter*).

HEXYLIQUE (ISO-) (ALD.). [DIMÉTHYL-2.2-BUTYRIQUE]. Form. du dér. hydroxylé-1^{er} par cond. de CH^3O avec l'ald. triméthylacétique. Propr., act. de KOH, **4**, 775 (*Neustadter*).

HEXYLIQUE (ISO-) (ALC.). [ISOBUTYLMÉTHYL-CARBINOL]. Prép. du dér. éthylaminé-4 par réduct. du prod. de cond. de l'éthylamine avec l'oxyde de mésityle. Propr., bromure, act. de KOH, **4**, 107. — Prép., propr. et dér. du dér. méthyléthylaminé-4, **4**, 108 (*Kohn, Morgenstern*). — Cond. du dér. méthylaminé-4 avec l'oxyde d'éthylène. Prép., propr. et dér. des dér. méthylallylaminé-4, propylméthylaminé-4, benzylméthylaminé-4. Prép. du dér. diméthylaminé-4 par cond. de la diméthylamine avec l'oxyde de mésityle; propr., dér., **4**, 108, 109 (*Kohn, Schlegel*). — Prép. et propr. du dér. benzylaminé-4; chloraurate, chloroplat., dér. nitrosé, **4**, 110 (*Kohn*).

HEXYLIQUE (ISO-) (ALC.). [PROPYL-DIMÉTHYL-CARBINOL]. Prép. et propr. de l'acétate, **3**, 800 (*Henry*).

HEXYLIQUE (ISO-) (ALC.). [ISOPROPYLDIMÉTHYL-CARBINOL]. Déshydrat., **3**, 314. — Form. par cond. de CH^3MgBr avec l'ald. α -chlorisobutyrique ou

- avec l'oxyde de triméthyléthylène. Propr., **3**, 559. — Prép. et propr. de l'acétate, **3**, 799 (*Henry*). — Prép. à part. de l'isohexylamine, **4**, 99 (*Konovafos*). — Form. à part. du bromo-2-diméthyl-2.3-butane, **4**, 1602 (*Slavianof*).
- HEXYLIQUE (ISO-)** (Alc.). [DIÉTHYLMÉTHYLCARBINOL]. Cond. du dér. diméthylamine avec les chlorures α et β chloropropioniques. α , β et γ -chlorobutyriques, **4**, 1252 (*Wolffenstein, Rolle*).
- HIPPURIQUE (Ac.)**. Cond. avec l'ald. gentisique, **4**, 313 (*Neubauer, Flatau*). — Cond. avec l'isocyanate de phényle. Prép., propr. et dér. de l'allylamide, **4**, 320 (*Diels, Beccard*). — Non dédoubl. par l'érepsine, **4**, 623 (*Cohnheim*). — Cond. avec l'ald. indol-carb.-3, **4**, 1326, 1514 (*Ellinger, Flamand*).
- (Amino-2-nitro-4-) (Ac.). Prép. et propr., du nitrile *n*-acétyl-, **4**, 1330 (*Bogert, Klaber*).
- (Diao-3-) (Ac.). Transf. en ac. iodé-3, **4**, 789 (*Johnson, Meade*).
- (Iodo-2-) (Ac.). Prép., propr., nitrile, éth. éthyl-, **4**, 788 (*Johnson, Meade*).
- (Iodo-3-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 788 (*Johnson, Meade*).
- (Iodo-4-) (Ac.). Prép., propr., nitrile, et éthyl-, **4**, 788 (*Johnson, Meade*).
- HIPPURYLAMINO-ACÉTIQUE (Ac.)**. Form. à part de l' α -bromallylhippuramide, **4**, 320 (*Diels, Beccard*).
- HISTIDINE**. Form. par dédoubl. barytique de la carnosine, **4**, 48 (*Gulewitsch*). — Form. dans l'hydrol. des plastéines, **4**, 51 (*Rosenfeld*). — Form. par act. de NaOBr sur la caséine, **4**, 141 (*Skraup*). — Form. par hydrol. de la globuline et de la désamidoglobuline, **4**, 141, 142 (*Lampel*). — Prép., dégradat., constit., **4**, 322 (*Knoop*). — Qqté fournie par hydrol. acide de la chair de saumon, **4**, 371 (*Weiss*). — Form. par hydrol. de la coïline, **4**, 377 (*v. Knaff-Lenz*). — Form. par hydrol. de l'édénine et de la désamidédénine, **4**, 1116 (*Traxl*). — Form. par hydrol. de la névrobréatine et du crin de cheval, **4**, 1351 (*Argiris*). — Form. par hydrol. de l'hordéine, **4**, 1352 (*Kleinschmitt*). — Form. par hydrol. de l'ac. paranucléique de la caséine, **4**, 1360 (*Reh*). — Fixat. de CO² en prés. de CaO, **4**, 1386 (*Siegfried, Neumann*). — Réact. color., **4**, 1455 (*Knoop*). — Form. par hydrol. d'une peptone, **4**, 1445 (*Rogozinsky*). — Transf. en ac. chloro-imidazolypropionique, **4**, 1568 (*Windaus, Vogt*).
- HISTIDINE (PSEUDO-)**. Form. par hydrol. de la pepsine, **3**, 885 (*Hugou-nenq, Morel*).
- HOLMIUM**. Sép. des terres yttriques, **4**, 474. — Sép. par fractionnt des bromates, **4**, 836, 1115 (*James*). — Sép. des terres de la gadolinite, **4**, 1036 (*Bottendorf*).
- HORDÉINE**. Hydrol. **4**, 1352 (*Kleinschmitt*).
- HORDÉNINE**. Réact. div., **3**, 786 (*Denigès*). — Sur l'hordénine, **4**, 1636 (*Gäbel*).
- HOUILLE**. Rapport. entre la composition et la teneur en CO et CO² des gaz de distillation, **3**, 109 (*Vignon*). — Constituants immédiats; oxydat. par HCl et ClO²K, **4**, 857 (*Bedson*). — Intervention de la diastase dans l'autoxydat. des houilles, **4**, 43 (*Stoklasa, Ernest, Ghocensky*).
- HUILES**. Déterm. de l'indice de saponificat. des huiles lubrifiantes contenant des graisses saponifiables, **4**, 339 (*Schreiber*). — Prop. et compos. de l'huile des graines de nerprun cathartique, **4**, 907, 908 (*Krassousky*). — Réduct. de l'huile de bois de Chine, des ac. gras de l'huile de foie de morue, **4**, 988 (*Fokine*). — Emulsion d'huile de paraffine, **4**, 1028 (*Pickering*). — Déterm. dans les mat. odorantes et les prep. pharmaceutiques, **4**, 1387 (*Howard*). — Déterm. de l'indice d'iode par la sol. de Wijs, **4**, 1455. (*Ingie*). — Pou. lubrifiant de div. huiles minérales, **4**, 1474 (*Mabery, Mathews*). — Ac. gras de l'huile de foie de morue, **4**, 1480 (*Bull*). — Indice de réfract. de div. huiles vendues sur les marchés d'extrême-Orient, **4**, 1600 (*Ossendovsky*). — Huile de *Moringa pterygosperma*, **4**, 1640 (*v. Itallie, Nicuwlant*). — Act. de la vap. surchauffée sur div. huiles lubrifiantes, **4**, 1658 (*Worall, Southcombe*).
- Voy. AMANDES, COCO, COLZA, CUCUMA, GRAIN, LIN, NAVETTE, OLIVES, SÉSAME.
- HUMIQUES (Ac.)**. Anal. immédiate, constit., **4**, 950 (*v. Scherneck*).
- HUMUS**. Sép. de l'argile dans l'anal. de l'humus, **4**, 1392 (*Moocers, Hampton*).
- HYDANTOÏNE (PHÉNYL-4-)**. Act. de Br; propr. des dér. bromé-4, hydroxylé-4, aminé-4 et anilidé-4, **4**, 716 (*Gabriel*).
- HYDANTOÏNE (PHÉNYL-4-DIMÉTHYL-1-3-)**. Prép., propr., **4**, 717 (*Gabriel*).
- HYDANTOÏNE (PHÉNYL-4-MÉTHYL-1-)**. Act. de Br; propr. du dér. oxy-4, **4**, 716 (*Gabriel*).

HYDANTOÏNE (PHÉNYL-4-MÉTHYL-3-).
Prép. à part. du chlorh. de sarcosinamide; act. de HBr; propr. du dér. oxy-4; méthylat., 4, 716, 717 (*Gabriel*).

HYDANTOÏNE (PSEUDO-) (PHÉNYL-).
Ident. avec le diphenylhydantile, 4, 717 (*Gabriel*); 4, 717, 718 (*Pinner*).

HYDANTOÏNE (THIO-2-) (PHÉNYL-3-).
Form. par act. du chlorure de chloracétyle sur la phénylthiourée, 4, 996 (*Dixon, Taylor*).

HYDRASTIQUE (Ac.). Form. par oxydat. de la méthylène-dioxy-5-6- α -hydrindone, 4, 179 (*Perkin, Robinson*).

HYDRATROPIQUE (Ald.) Form. du dér. méthoxy-4 à part. de l'oxyde du pseudoallyl-4-anisol, propr., semicarb., polymère, 3, 319. — Prép. du dér. diméthoxylé-3.4 à part. du pseudoallylveratrol, semicarb., 3, 735. — Form. du dér. méthylène-dioxy-3.4 à part. du pseudosafrol, 3, 736 (*Béhal, Tiffeneau*). — Form. par act. de HCl sur l'ac. atrolactique, 3, 1032 (*Bougault*). — Prép. et propr. du chlorure β -chloré et du bromure β -bromé, cond. avec la tropine, 4, 1249 (*Wolfenstein, Mamlock*).

HYDRAZINE. Act. sur div. cétones vinylées et β -chloréthylées; transf. en alcoyl-3-pyrazolines, 3, 278 (*Maire*). — Cond. avec les éth. hexahydrobenzoylacétiques, 3, 961 (*Wahl, Meyer*). — Azine de la di-diméthoxy-2.5-benzaldéhyde. Propr., sels, 4, 10 (*Kauffmann, Burr*). — Propr. de N formé par oxydat., 4, 85 (*Lidof*). — Act. sur le chlorure acéthydroxamique, 4, 237 (*Wieland*). — Oxydat. par le métavanadate d'Am, 4, 569 (*Browne, Shetterly*). — Act. du chlorure de cyanogène, 4, 578, 579 (*Finger*). — Cond. avec l'isonitrosobenzoylacétone, 4, 600 (*Sachs, Asleben*). — Form. à part. de l'ac. tétrazine-dicarb.-3.4. Ac. hydrazido-oxalique et benzylidène-hydrazino-oxalique, 4, 604, 605 (*Curtius, Darapsky, Muller*). — Act. des nitrites alcool. et du chlorure de nitrosyle sur les azines de div. ald., 4, 691, 692 (*Franzen, Ziminermann*). — Réact. sur l'ac. camphoroxalique, 4, 807 (*Tingle, Robinson*). — Act. des α et β -acétylphénylhydrazines, de la phényl et de la méthylphénylhydrazine sur la dibenzoylhydrazine-1.2, de la méthylphénylhydrazine sur la di-*p*-bromobenzylhydrazine, 4, 949 (*Stollé*). — Form. à part. de NH₃ (exp. de cours), 4, 972 (*Raschig*). — Act. sur la cyclohexanone en prés. de CNH, 4, 1000 (*Zélinisky, Stad-*

nikof). — Oxydat. par ClO₄K BrO₃K, 4, 1112 (*Browne, Shetterly*). — Hydrazone de la tétraméthylamino-2.4-benzald., 4, 1143 (*Satz, Appenzeller*). — Oxydat. par métavanadate d'Am, 4, 1176 (*Browne, Shetterly*). — Act. de CrO₃, 4, 1180, 1181 (*Seubert, Carsten*). — Prép., propr. et dér. de la nitro-amino-5, de la bis-nitro-3-amino- et de la dinitro-3.5-benzoylhydrazine, 4, 1211, 1212 (*Curtius, Hiesch*). — Act. sur div. dér. nitrés, 4, 1212, 1213, 1215 (*Curtius*). — Prép., propr. et dér. de la nitro-2-amino-1-benzoylhydrazine. Bis-nitro-2-amino-1-benzoylhydrazine, 4, 1212, 1213 (*Curtius, Bollenbach*). — Prép., propr. et dér. de la nitro-3 et de l'amino-3-*o*-phtalhydrazide, 4, 1213, 1214 (*Curtius, Hiesch*). — Act. sur la dinitro-2.4-phénylpipéridine, 4, 1214 (*Spiegel*). — Prép. et propr. du prod. de cond. de la dihydrazine oxalique avec l'éth. acétylacétique, 4, 1408 (*Bulow, Lobeck*). — Form. du dér. dibenzoylé par benzoylat. du tétrazol et du triazol-1.2.4, 4, 1437 (*Heiler*). — Act. sur l'ac. éthylglucophanique, 4, 1506 (*Liebermann, Truchsaess*). — Cond. avec le *p*-méthylphénylhydrazone - *m*-sosalat acide de méthyle, 4, 1514 (*Bulow, Weidlich*). — Prod. de cond. de l'oxalodihydrazone-bis-acétylacétique avec le diazobenzène, 4, 1517 (*Bulow*). — Act. sur les peroxydases, 4, 1527 (*Bach*). — Dér. bistrichloracétylé et dér. α -trichloracétylé- β -benzoylé, 4, 1613 (*Spiegel*).

HYDRAZINES. Oxydat. par O, 4, 442. — Oxydat. des hydrazines arom. par CrO₃K, CuO. MnO₃K, 4, 981 (*Chattaway*).

HYDRINDÈNE (Imino-2-cyano-1-). Form. à part. du dinitrile *o*-phénylène-diacétique. Propr., 4, 872, 873 (*Moore, Thorpe*).

HYDRINDÈNE (BENZYL-2-) Prép. du dér. dioxy-1.2 à part. de l'oxy-2-benzylidène-hydrindone. Propr., transf. en hydrindo-1.2-chromane. Prép. du dér. dioxy-1.2-méthoxy-4, propr., transf. en méthoxy-4-hydrindochromane, 4, 180, 181 (*Perkin, Robinson*).

HYDRINDÈNE (CÉTO-) (Di-). Cond. avec l'ald. diméthoxy-2.5-benzoïque, 4, 9 (*Kauffmann, Burr*). — Cond. avec CHCl₃ et C¹⁸H¹⁵ONa, 4, 264 (*Kott, Zörnig*). — Cond. avec le bromure d'*o*-xylylène, 4, 810 (*Fecht*).

— (BENZYLIDÈNE-1). Prép. et propr. du dér. diméthoxylé-2.5, 4, 9 (*Kauffmann, Burr*). — Act. de C¹⁸H¹⁵MgBr, 4, 799 (*Köhler*).

— — — (MÉTHÉNYL-BIS-). Form. par cond. de CHCl_3 avec le dicétohydrindène, **4**, 264 (*Kœtz, Zœrnig*).
 — — — (XYLYLÈNE-). Prép., propr., oxime, hydrazones, **4**, 810 (*Fecht*).
 α -HYDRINDONE. Cond. avec les ald. salicylique et p-méthoxysalicylique, **4**, 180 (*Perkin, Robinson*).
 — (Méthoxy-5.6-) (*Di*-). Form. à part. de l'ac. diméthoxyphénylpropionique. Propr., dér. nitrosé, oxydat., **4**, 180, 181 (*Perkin, Robinson*).
 — (Méthylène-dioxy-5.6-). Prép. à part. du chlorure pipéronylpropionique. Propr., dér., oxydat., **4**, 179, 181 (*Perkin, Robinson*).
 β -HYDRINDONE. Form. à part. de l'ac. amino-3-indène-carbonique-3, **4**, 872 (*Moore, Thorpe*).
 — (Cyano-1-). Form. à part. de l'iminocyanhydrindène. Propr., phénylhydrazone, alcoolylat., **4**, 872, 873 (*Moore, Thorpe*).
 α -HYDRINDONE (BENZYLIDÈNE-2-). Prép. et propr. des dér. méthylène-dioxy-5.6, oxy-2' et oxy-2'-méthoxy-4', **4**, 180, 181. — Propr. des dér. dioxy-2'.4', méthoxy-6, diméthoxy-2'.4', oxy-2'-diméthoxy-5.6, oxy-2'-méthylène-dioxy-5.6, dioxy-2'.4'-diméthoxy-5.6, oxy-2'-triméthoxy-4'.5.6 et tétraméthoxy-5.6, **4**, 181 (*Perkin, Robinson*).
 β -HYDRINDONE (MÉTHYL-1-). Prép. et propr. du dér. cyané-1, **4**, 872, 873 (*Moore, Thorpe*).
 HYDROGÈNE. Prés. et dos. dans les fers et aciers, **3**, 247 (*Boudouard*). — Prés. dans les aciers, **3**, 521 (*Belloc*). — Comb. avec N sous l'infl. de div. catalyseurs, **3**, 521 (*Wollereck*). — Infl. sur la décharge négative de CaO , **4**, 68 (*Hoston*). — Form. par act. de l'émanation du Ra sur H_2O , **4**, 73 (*Ramsay*). — Form. par act. de H_2O sur NaCl naturel bleu, **4**, 74 (*Sterba*). — Passage à travers Pt, **4**, 333 (*Heraeus, Geibel*). — Dos. dans un mél. gazeux, **4**, 389 (*Lowenstein*). — Solub. dans SO_3H^2 conc. ou dilué, **5**, 397 (*Christoff*). — Dissol. anodique et passivité, **4**, 406 (*Sackur*). — Act. à très faible pression sur le radiomètre, **4**, 416 (*Dewar*). — Limites d'explosion dans l'air, **4**, 562 (*Teclu*). — Rapport $\frac{\text{H}}{\text{C volatil}}$ dans les charbons, **4**, 618 (*Parr*). — Conc. de l'ion H dans l'eau à div. temp., **4**, 644 (*Kanolt*). — Dos. gazométrique dans les subst. minérales ou org., **4**, 730 (*Lidolf*). — Temp. de comb. des mél. $\text{H}+\text{O}$, $\text{H}+\text{CO}+\text{O}$, $\text{H}+\text{O}+\text{N}$, **4**, 751, 752

(*Falk*). — Purificat., **4**, 889 (*Reckleiben, Lockemann*). — Act. de la lumière ultraviolette sur le mél. avec CO , **4**, 965 (*Thiele*). — Poids atom., **4**, 966, 1112 (*Noyes*). — Chal. de form. de SBH^2 , **4**, 1033 (*Stock, Wrede*). — Vit. de comb. avec Br, **4**, 1283 (*Bodenstein, Lind*). — Relat. entre le coeff. de solub. et le frottement interne, **4**, 1283 (*Trautz, Henning*). — Oxydat. par SO_3H^2 , **4**, 1299 (*Milbauer*). — Solub. dans div. sol. aq., **4**, 1301 (*Hufner*). — Déc. de SBH^2 , **4**, 1396, 1397 (*Stock, etc.*). — Hydruire de Pd colloïdal, **4**, 1401. — Compos. de l'hydruire de Pd, **4**, 1402 (*Baal, Gerum*).

HYDROLYSE. Hydrol. des sels, **3**, 4 (*Rosenstiehl*). — Déterm. qualit. et quant., **4**, 199 (*Benrath*). — App. pour déterm. l'hydrol. de div. subst., **4**, 199, 200 (*Naumann, Muller*). — Théorie de l'hydrol. des sels, **4**, 643 (*Pfeiffer*). — Déterm. électrométrique de l'hydrol. des sels, **4**, 964 (*Denham*). — Hydrol. des comp. contenant une liaison simple carbone-azote, **4**, 958 (*Mohr*). — Act. catalyt. des ions H et OH, **4**, 1026 (*Rohlaud*).

HYDROQUINONE. Hydrogénat. catalyt., transf. en quinone, **3**, 83, 568, 801 (*Sabatier, Mailhe*). — Act. sur la gélatine, **3**, 745 (*Lumière, Seyewetz*). — Applic. au tannage, **3**, 761 (*Meunier, Seyewetz*). — Réact. color. avec les ald. p-oxybenzoïque, anisique, **3**, 1040 (*Fleig*). — Cond. du dér. diméthyl. avec CNH_4HCl et AlCl_3 , **4**, 9. — Cond. de l'éth. diméthyl. avec le chloral, **4**, 18 (*Kauffmann, Bürr*). — Luminescence sous l'infl. des rayons de Tesla, **4**, 71 (*Kaufmann*). — Cond. avec l' α -naphthoquinone, **4**, 165 (*Urban*). — Prép. et propr. des éth. diphenyl., o, m et p-dicrésyl., **4**, 671 (*Ullmann, Sponagel*). — Cond. de l'éth. monométhyl. avec l'ac. chloro-2-méthoxy-6-benzoïque, **4**, 704, 705 (*Ullmann, Panchaud*). — Act. de CO^+NaH et CO^+ , **4**, 790 (*Brunner*). — Réduct. catalyt. sous pression, **4**, 846 (*Ipatiew*). — Act. de l'ozone, **4**, 1385 (*Molinari*). — Cond. av. l'éth. acétylacétique, **4**, 1511 (*Borsche*). — Act. des réact. de Nessler, Sachsse, Knapp, **4**, 1653 (*Rosenthaler*).

— (Bromo-2.5-) (*Di*-). Form. du diacétate avec la dibromoquinone, propr., **4**, 684 (*Thiele, Gunther*). — (Chloro-). Act. sur la gélatine, **3**, 745 (*Lumière, Seyewetz*).

- (*Chloro-6-oxy-5*). Propr. du triacétate, **4**, 684 (*Thiele, Gunther*).
 — (*Chloro-3.5.6-oxy-2*). Form. à part. de la quinone corresp., propr., **4**, 786 (*Jackson, Mac Laurin*).
 — (*Cyano-*) (*Di-*). Voy. PHTALIQUE (*Oxy-*) (*Di-*). (Nitrile).
 — (*Nitro-*). Fluorescence des éth., **4**, 71. — Color. de l'éth., **4**, 84 (*Hantzsch*).
 HYDROQUINONE (THIO-) (*Bromo-2.6*) (*Di-*). Prép., propr., dér., **4**, 1411, 1412 (*Zincke, Glahn*).
 — — (*Bromo-2.6-nitro-*) (*Di-*). Prép. et propr. de l'éth. *s*-méthyl., dér. acétylé, **4**, 1412 (*Zincke, Glahn*).
 — — (*Nitro-2.6-*) (*Di-*). Prép. et propr. de l'éth. méthyl., oxydat., **4**, 1413 (*Zincke, Glahn*).
 HYDROQUINONE-DISULFONIQUE (Ac.). Prép., propr., sel de K, fluorescence, **4**, 72 (*Kauffmann*). — Non fluorescence des sels, **4**, 1601 (*Hantzsch*).
 HYDROQUINONE-SULFONIQUE (Ac.). Fluorescence, **4**, 71 (*Kauffmann*).
 HYDROXYLAMINE. Act. sur les cétones vinylées, **3**, 273. — Act. sur div. cétones β -chloréthylées, form. d'isoxazolines, **3**, 276 (*Maire*). — Act. sur l'éthyl-3-cyclohexène-2-one-1, **3**, 420 (*Blaise, Maire*). — Oxime de la β -naphtylcétone, **3**, 738 (*Perrier, Caille*). — Cond. avec les éth. hexahydrobenzoylacétiques, **3**, 962 (*Wahl, Meyer*). — Electro-réduct., **4**, 2 (*Flaschner*). — (Oximes du méthylfurfuro, **4**, 29 (*Fromherz, Moigen*). — Form. par act. du Hg-éthyle et de HCl sur le fulminate de Hg. Comb. du chlorh. avec HgCl₂, NH₄Cl et l'acétone, **4**, 121 (*Grigorowitch*). — Act. sur le *p*-diazophénol, **4**, 126 (*Forster, Fierz*). — Transf. de la benzophénonoxime, **4**, 131 (*Kononov, Miller*). — Oxime de l'ald. cyclohexyl-carbonique, **4**, 169 (*Zelinsky, Gutt*).
 — Act. sur les éth. cinnamiques, **4**, 248 (*Posner*). — Azothydrate, **4**, 295 (*Dennis, Isham*). — Form. à part. de l'oxyde de benzonitrile, **4**, 143 (*Wieland*). — Act. de CH₃O. de l'ald. benz., de la camphoquinone, du camphre, en prés. de HCl, **4**, 453, 454 (*Lapworth*). — Act. sur l'éth. du safran, **4**, 554 (*Fischer, Rømer*). — Act. sur le diméthyl-1.3-quinol, **4**, 587 (*Bamberger, Rudolf*). — Act. sur les comp. cétoniques, équil., **4**, 747 (*Acree, Johnson*). — Act. sur les lignocelluloses, **4**, 904 (*Cross, Bevan, Briggs*).
 — Vit. d'act. sur l'acétone et l'ald. acétique dans div. cond., **4**, 990 (*Barrett, Lapworth*). — Act. sur les peroxydates, **4**, 1527 (*Bach*).
 HYDROXYLAMINE-DISULFONIQUE Ac. Prép. du sel de K (exp. de cours. transf. en nitrosodisulfonate, **4**, 969, 970 (*Raschig*).
 HYOSCYAMINE. Prés. dans les datars alba et arborea, **4**, 1647 (*Schmidt*).
 HYSTAZARINE. Eth. diméthyl., **4**, 1071 (*Perkin*).
 ICHTYLÉPIDINE. Hydrol., **4**, 371 (*Andersalden, Voitinovici*).
 ICHTYNATE. Composit., **4**, 1528 (*Flury*).
 ICOSYLIQUE. (Alc.). Prés. dans la graisse de kystes dermoïdes, **4**, 30 (*Amseder*).
 IDONIQUE (Ac.). Prép. de la lactone / à part. du xylose, transf. en / idose, **3**, 606 (*v. Ekenstein, Blank sma*).
 IDOSE. Prép. de l'isom. / à part. du xylose. Transf. en sorbose par Ba (OH)₂, **3**, 606 (*v. Ekenstein, Blank sma*).
 IGNOTINE. Non ident. avec la carmesine, **4**, 47 (*Kutscher*).
 IMIDAZOL. Form. à part. de l'histidine, **4**, 322 (*Knoop*).
 IMIDAZOL (BENZ-) (*Oxy-2*). Form. par cond. de l'urée ou de la thiourée avec l'o-phénylène-diamine, **4**, 596, 597 (*Kym*).
 IMIDAZOL (BENZ-) (MÉTHYL-2). Form. par réduct. de la trichloracétyl-nitraniline, **4**, 1612 (*Spiegel*).
 — — (PHÉNYL-1-MÉTHYL-2). Form. du dér. nitro-5-*m*-acétanilido-azo-3 à part. de la nitro-4-amino-2-phényl-*m*-azoaniline. Propr., **4**, 306 (*Brand*).
 IMIDAZOL (BENZYL-3 MÉTHYL-5). Form. à part. de l' α -aminobenzylacétone, **4**, 917 (*Soann*).
 IMIDAZOL (MÉTHYL-1.3-) (*Di-*). Transf. en diméthylimidazol-2.5., **4**, 1642 (*Wallach*).
 IMIDAZOL (MÉTHYL-2.5-) (*Di-*). Form. par act. du zincate d'Am sur le glucose en prés. d'ald. acétique; propr., chlorh., chloroplat., nitrate, picrate, **4**, 1640, 1642 (*Windaus*). — Form. à part. du diméthyl-1.2-imidazol, **4**, 1642 (*Wallach*).
 IMIDAZOL (α .3-NAPHT-) (MÉTHYL-2). Individualité, **4**, 596 (*Fischer*).
 IMIDAZOL (β .3-NAPHT-) (PHÉNYL-2). Form. du dér. dibenzylidénique de

- dér. diaminé-1.3 à part. de la naph-
tylène-dihydrazine-2.3; dér. *m*-
chloré et *o*-hydroxylé, 4, 1224 (*Fran-*
zen).
- IMIDAZOL (PHÉNYL-4.5-) (Di-). Prép. à
part. du dér. chloré-2. Propr., dér.,
oxydat., 4, 30. — Prép. du dér.
chloré-2 par act. de POCl_3 sur la
diphénylimidazolone. Propr., act.
de NO^2H , dér. acétylé, chlorh.,
sulfate, réduct., 4, 30 (*Biltz*).
- IMIDAZOL (THIO-2-) (BENZYL-3-MÉTHYL-
5-). Form. à part. de l' α -aminoben-
zylacétone. Propr., 4, 917 (*Sonn*).
- IMIDAZOL (TOL-5-) (CINNAMÉNYL-2-).
Prép. par act. de la toluylène-dia-
mine-3.4 sur l'ac. cinnamique, 4,
255 (*Fichter, Preiswerk*).
- (ISOAMÉNYL-2-). Prép., propr.,
4, 255, 256 (*Fichter, Rosenber-*
ger).
- (ISOBUTYL-2-). Prép. à part. de
l'isovaléryl-4-toluylène-diamine-1.3.4;
propr., 4, 255 (*Fichter, Rosenber-*
ger).
- (ISOHEXYL-2-). Prép. à part. de
l'isoheptyl-4-toluylène-diamine-1.
3.4, 4, 255 (*Fichter, Rosenberger*).
- (PROPYL-2-). Prép. à part. de la
butyryl-4-toluylène-diamine-1.3.4;
propr., 4, 255 (*Fichter, Rosen-*
berger).
- IMIDAZOL (TOL-6-) (MÉTHYL-1-). Iodo-
méthylate, 4, 596 (*Fischer*).
- (MÉTHYL-3-). Iodométhylate, 4,
596 (*Fischer*).
- IMIDAZOL-ACÉTIQUE-2 (Ac.). Prép. à
part. de l'oxydésamidohistidine,
propr., 4, 322 (*Knoop*).
- IMIDAZOL-CARBONIQUE-2 (Ac.). Prép. à
part. de l'ac. imidazolglyoxylique,
4, 322 (*Knoop*).
- IMIDAZOL-GLYOXYLIQUE (Ac.). Prép. à
part. de l'histidine; propr., oxime,
4, 322 (*Knoop*).
- IMIDAZOLONE-2 (BENZYL-3-MÉTHYL-5-).
Form. à part. de l' α -aminobenzyla-
cétone. Propr., 4, 917 (*Sonn*).
- IMIDAZOLONE-2 (PHÉNYL-4.5-) (Di-).
Act. de POCl_3 . — Comb. avec la
diphényloxytriazine, 4, 30 (*Biltz*).
- IMIDAZOYL- β -ÉTHYLAMINE-4. Prép. à
part. de l'hydrazide imidazoly- β -
propionique-4. Propr., chlorh., sels
div., 4, 1434 (*Windaus, Vogt*).
- IMIDAZOYL- β -PROPIONIQUE-4 (Ac.).
Prép., propr. et dér. de l'éth. éthyl.;
prép. et propr. de l'amide, transf.
en imidazolyéthylamine, 4, 1434.
— Prép. du dér. chloré à part. de
l'histidine, 4, 1568 (*Windaus,*
Vogt).
- IMINO-ÉTERS. Voy. BENZOÏQUE (IMI-
NO-), FORMIQUE (IMINO-), ACÉTIQUE
(IMINO-), etc...
- INDANTHRÈNE. Act. de l'hydrosulfite
de Na et Zn, 4, 37 (*Scholl, Stein-*
kopf, Kabacznik). — Act. du chlo-
rure de benzoylé et de l'anhydride acé-
tique, transf. en tétrabenzoylé et
tétracetyltétrahydroindanthrène, 4,
38, 39 (*Scholl, Berblinger*). — Ré-
duct., 4, 1161 (*Scholl, Berblinger,*
Kunzel). — Act. de NO^2H . Propr.
du dér. chloré. Prép. et propr. des
dér. dichloré-4.4', bromé-4.4', tri-
bromé-3.4.4', 4, 1250 (*Scholl, Ber-*
blinger, Mansfeld). — Act. de
 NO^2H . Propr. du dér. triaminotri-
oxy, 4, 1251 (*Scholl, Mansfeld*).
- INDANTHRÈNE S. Constit., dér. diben-
zoylé, 4, 38 (*Scholl, Steinkopf,*
Kabacznik).
- INDANTHRÈNE (HYDRO-) (Di-). Form.
par réduct. de l'indanthrène par
l'hydrosulfite. Dér. dibenzoylé, con-
stit., 4, 38 (*Scholl, Steinkopf, Ka-*
bacznik).
- INDANTHRÈNE (HYDRO-) (TÉTRA-). Form.
par réduct. de l'indanthrène par
l'hydrosulfite et Zn, dér. tétraben-
zoylé. Form. de dér. tétrabenzoylé et
tétracetylé à part. de l'indanthrène,
4, 38, 39 (*Scholl, Berblinger*).
- INDAZOL (Amino-3-). Oxydat. en azoin-
dazol, 4, 327 (*Bamberger, Wildi*).
- (Azo-3.3'-). Prép., propr., dér.,
act. de l'aniline, 4, 327 (*Bamberger,*
Wildi).
- (Chloro-) (Di-). Form. à part. du
diazotoluène. Propr., 4, 327 (*Bam-*
berger, Wildi).
- INDAZOL (BENZÈNE-AZO-3-). Form. par
act. de l'aniline sur l'azoindazol.
Propr., 4, 327 (*Bamberger, Wildi*).
- INDAZOL (MÉTHYL-5-). Transf. du dér.
aminé-3 en azoïque par oxydat., 4,
327 (*Bamberger, Wildi*).
- INDAZOL (MÉTHYL-5.7-) (Di-). Transf.
du dér. aminé-3 en azoïque par
oxydat., 4, 327 (*Bamberger, Wil-*
di).
- INDAZYL-O-BENZOÏQUE (Ac.). Form. de
la lactone du dér. oxy à part. de
l'ald. *o*-azoxybenzoïque, 4, 305
(*Bamberger*).
- INDAZYLIQUES (COMPOSÉS). Mécanisme
de la form. à part. des azoïques *o*-
carboxyles, 3, 134 (*Freundler*).
- INDÈNE-CARBONIQUE-3 (Ac.). Form. des
nitriles méthoxy-2 et éthoxy-2 à
part. de l' α -cyano- β -hydrindone.
Propr. de l'ac., de l'amide et de
l'éth. aminés-2, 4, 872, 873 (*Moore,*
Thorpe).
- INDICAN. Rech. dans l'urine; dé-
doubl. par les ac. org., 3, 84, 233
(*Nicolas*). — Eliminat. chez le la-
pin, 3, 398 (*Labbé, Vitry*). —
Dos. dans les feuilles des plantes à
indigo, 4, 614 (*Bergtheil, Briggs*);

- 4, 617 (Gaunt, Thomas, Bloxam).**
 - Extract. des indigofera sumatrana et arrecta. Compos., propr., hydrol., **4, 947, 948 (Perkin, Bloxam).**
- INDICATEURS.** Infl. de l'indigo sur la sensibilité du méthylorange, **4, 337 (Luther).** — Théorie, **4, 647 (Hantzsch); 4, 883 (Hohland).** — Etude physico-chimique, **4, 1285 (Salm).** — Emploi du mécanile comme indicateur des ac. minéraux, **4, 1591 (Linder).**
 - Voy. INDIGO (Carmin).
- INDIGO.** Form. par act. de H^2O^2 sur l'indol, **3, 229 (Porcher).** — Réduct. électrol., **3, 525 (Chaumat).** — Emploi du carmin d'indigo comme indicateur pour le dos. de l'ac. libre dans $ZnCl^2$ et dans les superphosphates, **4, 57 (Kirsnick).** — Perte d'indigo dans les cuves à SO^2Fe , **4, 900 (Binz, Marx).** — Stéréochimie, **4, 1014 (Falk, Nelson).** — Dos. au moyen de $TiCl^3$, **4, 1020 (Knecht, Hibbert).** — Act. des alcalis, **4, 1163 (Friedlaender).** — Réduct. par l'hydrosulfite de Na, **4, 1225 (Grandmougin).**
- INDIGO (NAPHTALÈNE-INDOL-).** Prép., propr., **4, 1162 (Friedlaender).**
- INDIGO (NAPHTALÈNE-1-INDOL-2-).** Act. des alcalis, **4, 1163 (Friedlaender).**
- INDIGO (NAPHTALÈNE-2-INDOL-2-).** Act. des alcalis, **4, 1163 (Friedlaender).**
- INDIGO (NAPHTÈNE-).** Act. des alcalis sur le dér. bis-thio-2.2, **4, 1163 (Friedlaender).**
- INDIGO (NAPHTÈNE-1-INDOL-2-).** Prép. et propr. du dér. thio-2. Act. des alcalis, **4, 1162, 1163 (Friedlaender).**
- INDIGO (THIO-).** Prép., propr., **4, 823, 825 (Friedlaender).** — Fabricat. des mat. col. dér. du thio-indigo, **4, 1469 (Rosenberg).**
 - — (MÉTHYL-5.5-) (DI-). Fabricat. industr., dér. dichloré-7.7, **4, 1471 (Rosenberg).**
 - — (MÉTHYL-6.6-) (DI-). Fabricat. industr., **4, 1472 (Rosenberg).**
 - — (MÉTHYL-4.4.6.6-) (TÉTRA-). Fabricat. industr., **4, 1472 (Rosenberg).**
 - — (MÉTHYL-5.5.7.7-) (TÉTRA-). Fabricat. industr., **4, 1471 (Rosenberg).**
 - — (NAPHTALÈNE-). Fabricat. industr., **4, 1472 (Rosenberg).**
- INDIGOTINE.** Dos. dans les plantes à indigo, **4, 614 (Bergthell, Briggs); 4, 616 (Gaunt, Thomas, Bloxam).**
- INDIGOTINE (n-MÉTHYL-).** Form. dans l'org. à part. de la méthyl-1-indoline, **4, 1337 (Benedicenti).**
- INDIRUBINE.** Form. par act. de H^2O^2 sur l'indol, **3, 229 (Porcher).** —
- Rôle dans la réact. hémaphéique des urines, **3, 462 (Dufau).**
- INDIUM.** Poids atom., **3, III.** — Courbe de f. des mél. Pb-In, **4, 149 (Kurnakow, Pouchine).** — Poids atom., **4, 466 (Mathers).** — Act. des nitrates de Ag et Hg sur ln^2O^3 , **4, 979 (Biltz, Zimmermann).** — Perchlorate, iodate, séléniate, séléniate double de Cs, **4, 1115 (Mathers, Schluederberg).** — Sép. de Fe, **4, 1166 (Mathers).**
- INDOL.** Prés. dans le gros intestin au cours du jeûne chez le chien, **3, 46 (Gautier, Hervieux).** — Destinée dans l'org. de la chèvre. Passage dans le lait sous forme de chromogène, **3, 176.** — Transf. en indoxyle et indigo par H^2O^2 , **3, 229 (Porcher).** — Réact. colorée avec la vanilline, l'ald. cinnamique ou l'ald. diméthylaminobenzoïque et HCl, **3, 751, 879.** — Réact. color. avec le nitro-prussiate de Na, l'ald. diméthylaminobenzoïque, **3, 752 (Denigès).** — Dos. dans les cultures microbiennes, **3, 878 (Nonnotte, De-manche).** — Form. du picrate en sol. aq. acide. Teinture avec l'ac. du ponceau crist. et l'ac. de l'orange II, **3, 884, 923 (Sisley).** — Réact. color. avec div. ald. arom., **3, 1042 (Fleig).** — Form. à part. de l'indican, **4, 948 (Perkin, Bloxam).** — Act. de la tyrosinase, **4, 1355 (Abderhalden, Guggenheim).** — Dos. dans les fèces, **4, 1387 (v. Moraczewski).**
- INDOL (MÉTHYL-1-).** Transf. dans l'org., **4, 1337 (Benedicenti).**
- INDOL (MÉTHYL-2-).** Passage dans le lait de la chèvre sous forme de chromogène, **3, 176 (Porcher).**
- INDOL (MÉTHYL-3-).** [SCATOL]. Réact. color. avec la vanilline, les ald. cinnamique ou diméthylaminobenzoïque et HCl, **3, 879 (Denigès).** — Form. du picrate en sol. aq. acide, **3, 924 (Sisley).** — Act. de la tyrosinase, **4, 1355 (Abderhalden, Guggenheim).** — Act. de $CHCl^3$ et KOH , **4, 1512 (Ellinger, Flaman).**
- INDOL (MÉTHYL-1.2.3-) (TRI-).** Transf. dans l'org., **4, 1337 (Benedicenti).**
- INDOL-ACRYLIQUE-3 (AC-).** Prép. et propr. du dér. β -benzoylaminé. Propr., réduct. en tryptophane, **4, 1326, 1514 (Ellinger, Flaman).**
- INDOL-CARBONIQUE-3 (ALD-).** Cond. avec l'ac. hippurique, **4, 1326, 1514 (Ellinger, Flaman).**
- INDOLINE.** Transf. en indoxyle dans l'org., **4, 1327 (Benedicenti).**
- INDOLINE (MÉTHYL-1-).** Transf. dans l'org., **4, 1337 (Benedicenti).**

- INDOLINE (MÉTHYL-2.3.3-) (TRI-). Transf. dans l'org., **4**, 1337 (*Benedicenti*).
- INDOLINOL-2 (PHÉNYL-2-TRIMÉTHYL-1.2.3-). Form. à part. de la méthylphénylhydrazone de la phénylisopropylcétone. Propr., constit., **4**, 279 (*Jeisch*).
- INDOLINONE-2 (MÉTHYL-1.3.3-) (TRI-). Cond. avec C^H^PMgBr , **4**, 279 (*Jeisch*).
- INDOLINONE-2 (MÉTHYL-3.3.5-) (TRI-). Prép. à part. de la *p*-tolylhydrazide isobutyrique. Propr. dér., **4**, 279 (*Brunner*).
- INDOLINONE-2 (MÉTHYL-3.3.7-) (TRI-). Prép. à part. de l'*o*-tolylhydrazide isobutyrique, propr., dér., **4**, 279 (*Brunner*).
- INDOPHÉNOL. Form. par act. de $NaOCl$ sur l'aniline, **4**, 309 (*Raschig*).
- INDOXYLE. Form. par act. de H^2O^2 sur l'indol, **3**, 229 (*Porcher*). — Cond. avec le dibromo-oxy-thionaphtène, **4**, 1162 (*Friedlaender*). — Form. à part. de l'indoline dans l'org., **4**, 1337 (*Benedicenti*).
- INDOXYLE (BRUN D'). Form. à part. de l'indicane, **4**, 948 (*Perkin, Bloxam*).
- INDOXYLIQUES (COMPOSÉS). Rech. dans l'urine, **3**, 84 (*Nicolas*).
- INOSITE. Réact. avec l'huile de sésame, **3**, 993 (*Fleig*). — Prép. et propr. des pentacétate de brominosite, tétracétate de dibrominosite et de la dibromhydrine de l'inosite, **4**, 905 (*Muller*). — Act. physiologique, **4**, 1577 (*Mayer*).
- INOSITE (MÉSO-). Transf. en furfural par act. de P^2O^5 , **4**, 1654 (*Neuberg*).
- INOSIQUE (Ac.). Prép., hydrol., constit., **4**, 1347 (*Bauer*).
- INULINE. Réact. color. avec l'huile de sésame, **3**, 996 (*Fleig*). — Hydrol. pour fabricat. de lévulose pur, **4**, 1467 (*Stein*).
- INVERTINE. Pption par div. colloïdes, **4**, 1373 (*Michaelis*).
- IODE. Iodurat., dans le vide, de div. éléments, **3**, 10 (*Guichard*). — Conduct. élect. à diff. temp., **4**, 1 (*Hasslinger*). — Étude spectrophotométrique des sol. d'iode et de périodes, chloriodures et bromiodures, **4**, 69 (*Tinkler*). — Prép. et propr. de As^2I^4 . Act. de C^H^PMgBr , de la pyridine, **4**, 85 (*Hewitt, Winmill*). — Courbes de p^t d'éb. du syst. $Cl-I$, **4**, 148 (*Karsten*). — Act. sur les sol. alcalines de CuO , **4**, 213 (*Muller*). — Tens. de vap., **4**, 293 (*Baxter, Hickey, Holmes*). — Act. sur $HgCl^2$ et $HgBr^2$, **4**, 293 (*Schuyten*). — Prés. dans la squelle des gorgonides, **4**, 344 (*Marnier*). — Solub. dans Hl liq., **4**, 420 (*Mc. Intosh, Archibald*). — Act. de div. oxydants sur l'ion I . Dos. dans une sol. de CO^2NaH , **4**, 421, 422. — Act. sur ClO^4 , sur ClO^2H , **4**, 422, 423 (*Bray*). — Infl. sur la form. de S insol., **4**, 424 (*Smith, Holmes*). — Infl. sur les états allotropiques de S , **4**, 470 (*Carson*). — Act. sur les sulfures et polysulfures, **4**, 566 (*Brownlee*). — Solub. dans les mél. $HO^2 + glycéline$, **4**, 740 (*Horz, Anders*). — Cryoscopie et conduct. élect. des sol. dans $KI + H^2O$, dans l'ac. acétique aqueux, **4**, 740 (*Parsons*). — Ebullioscopie dans C^H^PCl . Ebulliosc. de ICl^3 dans $COCl^2$, **4**, 750 (*Beckmann*). — Absorption par C , **4**, 890 (*Davis*). — Act. sur l'ac. hypophosphoreux, **4**, 891 (*Steele*). — Nouvelle forme polymorphe, **4**, 1175 (*Kurbatow*). — Nature de l'empois d'amidon iodé, **4**, 1206 (*Katayama*). — Infl. de div. sels de K sur le partage entre H^2O et CS^2 , **4**, 1284 (*Dawson*). — Electrol. des sol. dans KI , **4**, 1288 (*Brunner*). — Conduct. des sol. de KI dans l'liq., **4**, 1290 (*Lewis, Wheeler*). — Variat. de la dens. de vap., **4**, 1294 (*Brill*). — Distribution dans les conditions pathologiques, **4**, 1450 (*van den Vel den*). — Act. sur les peroxydases, **4**, 1526 (*Bach*). — Prép. et propr. de I pur, **4**, 1539 (*Gorbenko*).
- IODEUX (HYPO-) (Ac.). Act. sur les ac. éthyléniques, **3**, 182 (*Bougault*). — Fixat. sur l'estragol, **3**, 221, 222 (*Daufresne*). — Cinétique des sels en sol. alcaline, **4**, 66 (*Skrabal*). — Form. par act. des oxydants sur l'ion I , **4**, 420, 421 (*Bray*).
- IODHYDRIQUE (Ac.). Prép. des iodures par iodurat. dans le vide, **3**, 10. — Prép. et propr. de VI^4 , **3**, 13 (*Guichard*). — Sels de pipérazine, **3**, 55 (*Astruc, Brenta*). — Act. de CrO^2 sur KI , **3**, 193 (*Meerburg*). — Iodomercures de Fe , Co , Al . Oxyiodure double d' Ag et Al , **3**, 220 (*Duboin*). — Comb. de div. iodures avec S , **3**, 404 (*Auger*). — Sép. de AgI de $AgCl$, **3**, 629. — Act. de IO^2H sur la sol. ammoniacale de $AgBr$, **3**, 768. — Solub. de AgI dans NH^2 , **3**, 772 (*Baubigny*). — Prép. et propr. de TiI^3 , **3**, 899 (*Defacqz, Copaux*). — Iodomercures de Th et Al , **3**, 1177 (*Duboin*). — Infl. de CaI^2 sur l'absorpt. de N par CaC^2 , **4**, 55 (*Polzeniusz*). — Act. sur BrO^2H en prés. de CrO^2 , **4**, 67 (*Clark*). — Étude spectrophotom. des sol. de périodes, **4**, 69. — Infl. de l'ac. et des sels sur le spectre d'absorpt. des sol. d'iode,

4, 69, 70 (*Tinkler*). — Comb. de Zn^{1+} avec le cinéol, de Cd^{1+} avec le cinéol, le diphénylsulfoxyde, le nitrosobenzène, 4, 80, 81 (*Pickard, Kenyon*). — Solub. de $Mg^{1+}.8H^2O$ dans l'eau. Solub., dans les alc. méthyl. et éthyl., des comb. de Mg^{1+} avec ces alc.; act. de HO^2 sur l'éthérate de Mg^{1+} , 4, 190. — Comb. de Mg^{1+} avec div. éth.-sels, avec div. ald., cétones, acétals, 4, 191, 192 (*Menschutkine*). — Act. sur CrO^3 , seul ou en prés. de $SO^4(VO)$, de sels vanadiques ou vanadeux, de sulfate d'uranyle, 4, 196 (*Luther, Rutter*). — Comb. de Mg^{1+} avec div. ac. org., 4, 225 (*Menschutkine*). — Act. de l'ac. osmique sur les sol. des sels, 4, 298 (*Orlow*). — Dos. par la méth. de Volhardt, 4, 337 (*Rosanoft, Hill*). — Form. crist. de AgI , CsI , RbI , 4, 394 (*Barlow, Popo*). — Ebulliosc. de HgI^2 , $KHgI^2$ dans la pyridine, 4, 401 (*Walden, Centnerzwer*). — C^{100} physiques de HI liq., 4, 419 (*Mc Intosh, Steele*). — Solub. de div. corps dans HI liq., 4, 420 (*Mc Intosh, Archibald*). — Anomalies dans les pouv. ionisant et dissolvant de HI liq., 4, 421 (*Steele, Mc Intosh, Archibald*). — Non-exist. de l'iodure de β - Cd , 4, 572 (*Snell*). — Comb. avec la caséine, 4, 608 (*Long*). — Solub. de KI dans les mél. H^2O + alc. méthyl., 4, 739 (*Herz, Anders*). — Applic. du sel double de K et Pb à la rech. de traces d'humidité, 4, 951 (*Biltz*). — Prép. des sels d' Ag et Pb colloïdaux, 4, 962 (*Veimann*). — Prép. et propr. du sel de Na colloïd., 4, 964 (*Paal, Kühn*). — (Chal. de vap., 4, 1109 (*Elliott, Mc Intosh*). — Poids spécif. des sels alcalins et alcalino-terreux, 4, 1114 (*Baxter, Brink*). — P^t de congél. des sol. de KI et courbes de f . du binaire $KI-H^2O$, 4, 1171 (*Kromann, Kerschbaum*). — Act. de Al^{1+} sur $COCl^2$, 4, 1198 (*v. Barta*). — Viscosité des sels de Rb et Am , 4, 1282 (*Getman*). — Conduct. des sol. des sels de K , Na , Sr , dans les alc. méthyl., éthyl., propyl., aqueux et dans les mél. de ces alcools, 4, 1289 (*Jones, Lindsay, Carroll*). — Conduct. des sol. de KI dans l liq., 4, 1290 (*Lewis, Wheeler*). — Vaporisat. des sels à froid, 4, 1294 (*Zenghelis*). — Comb. de Mg^{1+} avec div. ald., cétones, acétals, 4, 1545 (*Menschutkine*). — Comb. de Mg^{1+} avec l'aniline, la phénylhydrazine, 4, 1556. — Comb. de Mg^{1+} avec l'acétamide, l'acétonitrile, 4, 1608. — Comb. de Mg^{1+} avec l'uréthane,

le carbonate d'éthyle, 4, 1609, 1610 (*Menschutkine*). — Dos. des iodures en prés. de Cl et Br , 4, 1652 (*Rupp, Morin*). — Act. du réact. de Nessler sur div. comp. hydrexils, 4, 1653 (*Rosenthaler*).
IODIQUE (Ac.). Act. sur NH^3 . Act. sur la sol. ammoniacale de $AgBr$ et $AgCl$, 3, 768, 1178 (*Baubigny*). Act. sur l'ion I , 4, 421. — Form. par act. de ClO^2 et ClO^2H sur I , 4, 423 (*Bray*). — Applic. au fractionnement des terres yttriques, 4, 836 (*James*). — Propr. des sels de Rb et Cs , 4, 966 (*Barker*). — Oxydat. de NH^3 en prés. de SO^4Ag^2 , 4, 1113 (*Brown, Shetterly*). — Sel d'In, 4, 1115 (*Mathers, Schluederberg*). — Courbe de solub. du sel de Ba , 4, 1302 (*Trautz, Anschütz*). — Déc. par la chaleur, 4, 1539 (*Gorbenko*).
IONIQUE (PER-) (Ac.). Propr. des sels de K , Na , Rb , Cs , Am , 4, 966 (*Barker*).
ODOFORME. Comb. avec S , 3, 404. — Act. de AgF et H^2O , 3, 755 (*Auger*). — Solub. dans CO^2 liq., 4, 380 (*Buchner*).
IDOMÉTRIE. Dos. de CrO^2 , ClO^2H , MnO^2 , PbO^2 , 4, 729 (*Farsow*). — Suppression de l'amidon comme indicateur, 4, 728 (*Frankforter*). — Titrage de Cu , 4, 830 (*Gauch, Heath*). — Dos. de Hg , 4, 855 (*Rupp*). — Dos. de chlorates, 4, 900 (*Luther, Rutter*). — Étude physicochim. du dos. de As^2O^3 , 4, 1167 (*Washburn*). — Dos. des sels ferreux, 4, 1652 (*Rupp, Horn*).
IONUM. Extract. des minerais d'U. 4, 889 (*Marckwald, Keetmann*).
IRIDIUM. Prép. et propr. des chlorures et chloroiridites de K , Na , NH^4 , Rb , Cs , 3, 758, 759, 903, 904, 908 (*Delépine*). — Décomp. de H^2O^2 par Ir colloïd., 4, 392 (*Paal, Amberger*). — Réduct. du nitrobenzène par H et Ir colloïd., 4, 393 (*Paal, Gerum*). — Applic. au développement de l'image sur $AgBr$, 4, 411 (*Weisz*).
ISATINE. Transf. dans l'organism. Form. par act. de H^2O^2 sur l'ind., 3, 229 (*Porcher*). — Réact. color. avec l'huile de sésame et HCl , 3, 987 (*Fleig*). — Cond. avec la pipéridine, la pipérazine. Cond. des dér. acétylé et benzoylé avec le pyrrol, la pipéridine, 4, 166, 167 (*Lebermann, Krauss*). — Cond. avec l'oxime de l'ald. propionique, 4, 523. — Transf. de la propionylisatine en ac. oxy-2-méthyl-3-cincoquinique, 4, 524 (*Ornstein*). — Act. de l'éthylamine, β -éthylimide, 4, 551 (*Haslinger*). — Cond. du chlorure avec l' α -naphthol, 4, 1162

(*Friedlaender*). — Cond. avec l'anhyd. phénylacétique, **4**, 1247 (*Hubner*). — Form. à part. du chlorure bis-phényliminooxalique, **4**, 1413, 1414 (*Bauer*). — Dér. *n*-sodé, *n*-benzoylé, *O*-argentique, *O*-méthylé, dianile, phénylhydrazone, **4**, 1434, 1435 (*Heller*). — Conduct. des sol. aq. du dér. *n*-sodé, **4**, 1436 (*Deussen, Heller, Noetzel*).

— (*Bromo*-). Cond. avec le pyrrol, la pipéridine, **4**, 166, 167 (*Liebermann, Krauss*). — Act. de l'éthylamine, β -éthyl-imide, **4**, 551 (*Haslinger*).

— (*Bromo*-) (*Di*-). Cond. avec le pyrrol, la pipéridine, la pipérazine, **4**, 166, 167 (*Liebermann, Krauss*). — Act. de l'éthylamine, α et β -éthyl-imides, **4**, 551, 552 (*Haslinger*).

— (*Chloro*-). Cond. avec le pyrrol, la pipéridine, **4**, 166, 167 (*Liebermann, Krauss*).

— (*Chloro*-) (*Di*-). Cond. avec le pyrrol, la pipéridine, **4**, 166, 167 (*Liebermann, Krauss*).

— (*Nitro*-). Prép., cond. avec le pyrrol, la pipéridine, **4**, 166, 167 (*Liebermann, Krauss*).

ISATINE (*n*-ETHYL-). Prép., **4**, 1435 (*Heller*).

ISATINE (α -METHYL-). Form. à part. du chlorure bis-*o*-tolylimino-oxalique. Propr., hydrazone, oxime, **4**, 1414 (*Bauer*).

ISATINE (*n*-METHYL-). Prép., **4**, 1435 (*Heller*).

ISATINE (*o*-METHYL-). Form. à part. de l'*o*-tolyl-*o*-méthylimésatine, **4**, 994 (*Ostomisslensky*).

ISATINE (*p*-METHYL-). Pt de f. **4**, 994 (*Ostomisslensky*); **4**, 1162 (*Bauer*). — Form. à part. du chlorure bis-*p*-tolylimino-oxalique, **4**, 1414 (*Bauer*).

ISATINE (MÉTHYL-6). Form. à part. du chlorure bis-*m*-tolylimino-oxalique, **4**, 1414 (*Bauer*).

ISATINE (PSEUDO-) (ETHYL-1-). Form. du dér. β -éthylaminé par act. de l'éthylamine sur l'isatine, propr., dér. dibromé, **4**, 551 (*Haslinger*).

ISATINE-DIPIPÉRIDIDE. Prép. du dér. chloré par cond. de la chlorisatine avec la pipéridine. Propr., transf. en bleu, **4**, 167 (*Liebermann, Krauss*).

ISATINE-PIPÉRAZIDE. Prép. par cond. de l'isatine avec la pipérazine. Propr., dér. dibromé, **4**, 167 (*Liebermann, Krauss*).

ISATINE-PIPÉRIDIDE. Prép. et propr., dér. bromé, dibromé, chloré, nitré, benzoylé, propr., **4**, 167 (*Liebermann, Krauss*).

ISATIQUE (Ac.). Transf. en ac. *o*-oxyphénylgyoxylique par diazotat., **4**,

314 (*Neubauer, Flatow*). — Cond. avec les éth. iminoacétique et iminobenzoïque, **4**, 1248 (*Finger*).

ISATOIQUE (Ac.). Prép. du sel de Na; act. de CH_3I ou $\text{SO}^*(\text{CH}_3)_2$ sur le sel d'Ag, **4**, 1435, 1436 (*Heller*). — Conduct. électr. des sol. aq. du sel de Na, **4**, 1436 (*Deussen, Heller, Noetzel*).

ISOMÉRIE. Chromoisomérisie, **4**, 291 (*Hantzsch*).

ISOMORPHISME. Voy. CRISTALLOGRAPHIE.

ITACONIQUE (Ac.). Coeff. de partage, c^o d'équil., conduct. des sol. salines, **4**, 1286 (*Chandler*).

J

JAUNE CARBAZOL. Examen ultramicroscopique des sol., **3**, 1091 (*Pelet-Jolivet, Wild*).

JAUNE DE MÉTANILE. Emploi comme indicateur des ac. minéraux, **4**, 1591 (*Linder*).

JAUNE DE NAPHTOL S. Comb. avec le bleu de méthylène, la fuchsine, la safranine. Act. des mat. absorbantes sur ces comb., **3**, 525, 526 (*Pellet-Jolivet*). — Conduct. électr. des sol., **3**, 1089 (*Pelet-Jolivet, Wild*). — Fixat. de l'ac. des sels de Na et Mg sur laine, **3**, 1096 (*Pelet-Jolivet, Andersen*). — Toxicité, **4**, 624 (*Meyer*).

JAUNE ORIOL. Examen ultramicroscopique des sol., **3**, 1091 (*Pelet-Jolivet, Wild*).

JÉCORINE. Exist. dans le sérum, **4**, 1334 (*Letsche*).

K

KAIROLINIUM (ALLYL-). Act. optique, *d*-bromocamphre-sulfonate, **4**, 946 (*Buckney, Jones*).

KAIROLINIUM (BENZYL-). *d*-Camphre-sulfonate et *d*-bromocamphre-sulfonate, **4**, 946 (*Buckney, Jones*).

KAIROLINIUM (ETHYL-). *d*-Camphre-sulfonate, **4**, 946 (*Buckney, Jones*).

KAIROLINIUM (PROPYL-). *d*-Bromocamphre-sulfonate, **4**, 946 (*Buckney, Jones*).

KANKROÏDINE. Prép., **4**, 1598 (*Flury*).

KAOLIN. Absorpt. de mat. color., **4**, 165 (*Hubner*).

KAUSTOBIOLITHES. Définition, origine, fixat. de O, **4**, 62 (*Stremme, Späte*).

KÉRATINES. Oxydat. des cheveux par H^2O^2 , **4**, 371 (*Breial, Baudisch*). — Hydrol. de la kératine de la corne et de la laine, **4**, 374 (*Abderhalden, Voitinovic*). — Prép. et hydrol. de la névrokératine, **4**, 1351 (*Agiris*).

KINOS. Propr. des kinos de l'eucalyptus, prés. de l'aromadendrine et de l'eudesmine, **4**, 178 (*Smith*).

KOLAVERINE. Composit., **4**, 1598 (*Flury*).

KULLENISIQUE (Ac.). Prés. dans div. lichens. Propr., **4**, 1097 (*Zopf*).

L

LAN. Act. coagul. sur le lait, **4**, 50 (*Slowizoff*). — Act. sur les coagulo-sogènes, **4**, 344 (*Laurow*). — Act. sur la caséine, **4**, 358 (*Schmidt-Nielsen*). — Infl. sur la form. d'albumose du petit-lait, **4**, 363 (*Fuld*). — Act. sur la caséine, **4**, 372 (v. *Herwerden*). — Act. sur le lait de femme, **4**, 1370 (*Bienefeld*).

LACTIQUE (Ac.) Act. sur les comp. indoxyls urinaires, **3**, 84 (*Nicolas*). — Transf. du sel mercurique en ald. acétique, **3**, 228, 428 (*Guerbet*). — Form. pendant la respiration. anaérobie des plantes, **4**, 43 (*Stoklasa, Ernest, Chocensky*). — Form. par dédoubl. diastatique des semences de ricin, **4**, 45 (*Hoyer*). Rech. par l'ac. chromique, **4**, 53 (*Thomas*). — Infl. sur le diabète phlorizique, **4**, 363 (*Baer, Blum*).

— Coeff. de frottement interne du nitrile; solub. de $C^2H^5^4NI$ et conduct. électr. des sol., **4**, 403 (*Walden*). — Intensité de sapidité, **4**, 563 (*Becker, Herzog*). — Form. de l'ac. inact. par fermentat. lactique du saccharose et du maltose, **4**, 659 (*Buchner, Meisenheimer*). — Dessic. du sel de Zn dans le vide cathodique, **4**, 736 (*Krafft*). — Sel de Gl, **4**, 1115 (*Glassmann*). — Form. à part. du dicéboturate d'éthyle. Form. par oxydat. de l'acétol et à part. du polym. de l'ald. pyruvique, **4**, 1126 (*Denis*). — Cond. du nitrile avec l'éth.- α -aminopropionique, **4**, 1209 (*Stadnikof*). — Infl. sur l'autolyse du foie, **4**, 1337 (*Arinkin*). — Form. par autolyse de la

rate de bœuf, **4**, 1344 (*Kikkoji*). — Apparit. dans l'organisme pendant le clampsie, **4**, 1353 (*ten Dösschate*). — Form. de l'ac. d pendant l'autolyse des organes animaux, **4**, 1357, 1358 (*Inouye, Kondo*). — Act. sur l'org., **4**, 1358 (*Donath*). — Infl. sur la fermentat. du glucose, **4**, 1527 (*Slator*). — Prés. dans l'org. après ingestion d'inosite, **4**, 1557 (*Mayer*).

— (Amino-) (Ac.). Voy. PROPIONIQUE (Amino-3-oxy-2-) (Ac.)

LACTOBIONIQUE (Ac.). Act. de div. diastases sur la lactone, **3**, 818 (*Bierry, Gajja*).

LACTOSE. Fermentat. sous l'infl. de levures de div. fromages, form. d'ald., **3**, 164 (*Trillat, Sauton*). — Dos. dans le lait de femme, **3**, 187 (*Barral*). — Act. de div. diastases, **3**, 848 (*Bierry, Gajja*). — Act. sur les liq. cupropotassiques, **3**, 975, 978 (*Picraerts*). — Réact. avec l'huile de sésame, **3**, 993, 994, 995 (*Fleig*). — Rech. dans l'urine, **4**, 341 (*Bauer*). — Pou. réduct. des mél. avec le maltose, **4**, 560 (*Walker*). — Sapidité, **4**, 564 (*Becker, Herzog*). — Dos. dans le chocolat au lait, **4**, 613 (*Dubois*). — Pou. rot. des sol. dans NH^3 , $CH^3.NH^2$ et SO^2 liq., **4**, 650 (*Sherry*). — Caractérisat. de glucose en prés. de lactose, **4**, 1021 (*Hinkel, Sherman*). — Pt de f. de l'osazone, **4**, 1218 (*Fischer*). — Chal. de dissol. des trois variétés, **4**, 1478 (*Hudson, Brown*).

LACTYLAMINO-ACÉTIQUE (Ac.). Prép., propr., **4**, 575 (*Fischer*).

LACTYLIQUE (Di-) (Ac.). Prép., dédoubl., **3**, 889 (*Jungfleisch, Godchot*).

LACTYLIQUE (MÉTHYL-) (Di-) (Ac.). Prép., dédoubl., **3**, 889 (*Jungfleisch, Godchot*).

LAINE. Absorpt. de mat. color., **4**, 165 (*Hubner*). — Act. des ac. SO^4H^2 et PO^4H^3 , teinture, **4**, 244 (*Gelmo, Suida*). — Combust. spontanée, **4**, 634 (*Maclean, Wright*). — Danger d'inflammat., teneur en graisses, **4**, 634 (*Schramm*). — Lavage des moutons, **4**, 634 (*Quibell*). — Act. des hypochlorites, **4**, 1662 (*Cross, Bevan, Briggs*).

LAIT. B. M. pour l'anal., **3**, 55 (*Ross*). — Causes de l'amertume. Prés d'ald. et de NH^3 dans les laits amers, **3**, 162 (*Trillat, Sauton*). — Passage des chromogènes indoxyls et méthylindoxyls dans le lait chez la chèvre, **3**, 176 (*Porcher*). — Dos. des mat. albuminoïdes dans le lait de femme, **3**, 186 (*Barral*). — Dos. de la mat. grasse dans le lait

écrémé **3**, 349 (*Lezè*). — Act. du suc digestif des céphalopodes, **3**, 352 (*Sellier*). — Distinct. du lait cru du lait cuit, **3**, 751 (*Gaucher*). — Dos. rapide de $\text{Cr}^3\text{O}^2\text{K}^3$ dans le lait **3**, 1005 (*Gouère*). — Act. de NaOH conc., **4**, 43 (*Krueger*). — Coagulat. par le lab, **4**, 50 (*Slowt-zoff*). — Conservat. par refroidissement, **4**, 144 (*Hempel*). — Dos. des corps gras, **4**, 339 (*Timpe*). — Stérilisé, **4**, 638, 639 (*Reitz*). — Anal. de lait condensé, **4**, 958 (*Lloyd*). — Emulsion avec l'huile de paraffine, **4**, 1028 (*Pickering*). — Variat. de la caséine dans le lait de vache, **4**, 1165 (*Hart*). — Ppton spontanée de caséinate de Ca , **4**, 1344 (*Preti*). — Coagulat. labique, **4**, 1350 (*Gewin*). — Act. du lab. sur le lait de femme en prés. d'ac. acétique, **4**, 1370 (*Bienefeld*). — Changement de solub. des mat. protéiques, **4**, 1372 (*Vanderelde*). — Infl. de l'autolyse sur la product. de précipitines par le lait, **4**, 1372 (*de Waalo*). — Act. de la chymosine sur le lait de femme, **4**, 1377 (*Fuld, Wohlge-muth*). — Infl. de la stérilisation sur l'utilisat. digestive et la fixat. de la chaux, **4**, 1451 (*Aron, Frese*). — Act. de la chymosine, **4**, 1573 (*Fuld, Pincussohn*).

LAITON. Voy. CUIVRE, ZINC.

LANDRENSINE. Prés. dans les lichens, propr., **4**, 1098 (*Zopf*).

LANOCÈNE. Composit., **4**, 1598 (*Flury*).

LANTHANE. Entraînement par SO^4Ba **3**, 1175 (*Frion*). — Sulfate double stannique, **4**, 211 (*Weinland, Kühhl*). — Tartrate, malonate, benzène-sulfonate, *m*-nitro, *m*-chloro, *m*-bromo et chloro-6-nitro-3-benzènesulfonates, α -naphtalène-sulfonate et nitro-5, 6 et 7-naphtalène- α -sulfonates; propr., solub., **4**, 218 (*Holmberg*). — Prép. et propr. du silicate, **4**, 758 (*Gerstein*).

LAQUE. Constituants de la laque du Japon, ac. urushique, **4**, 1509 (*Majima, Cho*).

LAQUE (GOMME). Anal., hydrol., **4**, 60 (*Endemann*).

LARD. Rech. de l'huile de grain dans le lard, **4**, 621 (*Mc Pherson, Ruth*).

LAURIQUE (Ac.). Prép. et propr. des β -lauro- α -distéarine, β -lauro- α -dimyristine, dilaurine, β -myristo- α -dilaaurine, et β -stéaro- α -dilaaurine, **3**, 226, 227 (*Grun, Schacht*). — Prép. et propr. des α -lauro- α - β -distéarine, α -lauro- α - β -dimyristine, dilaurine- α -chlorhydrine, α -myristo- α - β -dilaaurine, **4**, 228 (*Grun, Theimer*).

— C^o d'éthérificat. par CH^3OH , **4**, 853 (*Sudborough, Gittins*).

LAVANDE (ESSENCE DE). Caractéristiques. Infl. de l'altitude et de la conduite de la distillat., **3**, 155 (*Jean-card, Satie*).

LÉCANORIQUE (Ac.). Prés. dans div. lichens, **4**, 1233 (*Hesse*).

LÉCITHINE. Act. sur le suc pancréatique, **3**, 175. — Act. de l'ovolécithine sur div. diastases, **3**, 399 (*Kalaboukoff, Terroine*). — Infl. sur l'activité des diastases, **4**, 47 (*Kuettner*). — Combust., **4**, 342 (*Dennstedt*). — Comp. de la lécithine du muscle et du cœur de bœuf, **4**, 345 (*Emlden*). — Teneur en P de div. lécithines végétales, **4**, 369, 370 (*Schulze*). — Stabilité et propr. des émulsions, **4**, 1313 (*Long*). — Stabilité des émulsions en prés. de div. sels et non électrolytes, **4**, 1314 (*Long, Gephart*). — Prés. dans le sérum, **4**, 1334 (*Letsche*). — Précipitation des émulsions colloïdales aq. en prés. des ac. et des sels, **4**, 1369 (*Porges, Neubauer*). — Significat. biologique, **4**, 1370 (*Gilkin*). — Propr. du cobralécithide, **4**, 1374 (*Kyes*). — Prép., **4**, 1440 (*Schulze*). — Hydrol., **4**, 1440 (*Morruzzi, Mc Lean*). — Act. de la cholestérine sur les protolécithides du venin de cobra, **4**, 1574 (*Mintz*). — Infl. sur l'act. hémolytique de la saponine, **4**, 1588 (*Meyer*). — Prés. dans la moelle des os de bœuf, **4**, 1578. — Distribut. dans l'org. animal, **4**, 1579 (*Nerking*). — Teneur en N et P de div. lécithines, **4**, 1604 (*Wintgen, Keller*).

LEIPHÉMINE. Non ident. avec l'hématommidine, **4**, 1233 (*Hesse*).

LEUCAZONE. Form. du dér. hydroxylé à part. de l'ac. éthyloxyazaurique. Propr., **4**, 1053, 1054 (*Wieland*).

LEUCINE. Voy. CAPROÏQUE (Iso-) (Amino-2-) (Ac.)

LEUCINE (Iso-). Form. par hydrol. de l'ac. paranucléique de la caséine, **4**, 1360 (*Reh*). — Extract. de l'isom. d des prod. d'hydrol. de div. albuminoïdes, **4**, 1378 (*Ehrlich, Wendel*). — Prép. à part. de la caséine, **4**, 1452 (*Levenne, Jacobs*). — Sép. de la valine; dist. sèche, constit. dédoubl., propr., **4**, 1487. — Transf. en alc. amyl. pendant la fermentat. du sucre, **4**, 1530 (*Ehrlich*). — Synth., **4**, 1551 (*Brasch, Friedmann*).

LEUCOSINE. Extract. de la farine, **4**, 1015 (*Osborne, Harris*).

- LEUCYLAMINO-ACÉTIQUE** (Ac.). Form. par dédoublement de son anh. isobutyl-3-dicéto-2.5-pipérazine, **4**, 1062 (Fischer, Schrauth). — Dédoubl. par le suc de champignons, **4**, 1442 (Abderhalden, Rilliet). — Form. de l'anh. par hydrol. de l'élastine, **4**, 1484 (Fischer, Abderhalden).
- LEUCYLAMINO- α -ISOCAPROIQUE** (Ac.). Act. du suc pancréatique sur les isom. optiques, **4**, 349 (Fischer, Abderhalden). — Prép. et propr. des 4 isom. actifs, **4**, 1052 (Fischer, Koelker). — Form. par hydrol. de la caséine, **4**, 1334 (Abderhalden, Funk).
- LEUCYLAMINO- α -ISOVALÉRIQUE** (Ac.). Form. de l'anh. par hydrol. de la caséine, **4**, 1334 (Abderhalden, Funk).
- LEUCYLAMINO- α -PROPIONIQUE** (Ac.). Form. par dédoublement de son anh., **4**, 1062 (Fischer, Schrauth). — Form. de l'anh. par hydrol. de l'élastine, **4**, 1488 (Fischer, Abderhalden).
- LEUCYLASPARAGINE**. Prép., propr., **4**, 1488 (Fischer, Koenigs).
- LEUCYLDIGLYCYLAMINO-ACÉTIQUE** (Ac.). Cryoscopie de la sol. aq., **4**, 1501 (Fischer).
- LEUCYLGUTAMIQUE** (Ac.). Act. du suc pancréatique, **4**, 349. — Form. par hydrol. de la gliadine, propr., **4**, 1484 (Fischer, Abderhalden).
- LEUCYLGLYCYLAMINO- α -PROPIONIQUE** (Ac.). Dédoubl. par le mél. des sucs pancréatique et intestinal, **4**, 1355 (Abderhalden, Koelker).
- LEUCYLHEXAGLYCYLAMINO-ACÉTIQUE** (Ac.). Synth., propr., nitrate, sulfate, chlorh., sel de Cu, **4**, 1486 (Fischer).
- LEUCYLOCTAGLYCYLAMINO-ACÉTIQUE** (Ac.). Synth., propr., cond. avec le bromure d' α -bromisocaproïldiglycylglycyle, **4**, 1484 (Fischer).
- LEUCYLTRIGLYCYL-LEUCYLOCTAGLYCYLAMINO-ACÉTIQUE** (Ac.). Synth., propr., nitrate. Cond. avec le chlorure d' α -bromisocaproïldiglycylglycyle, **4**, 1486 (Fischer).
- LEUCYLTRIGLYCYL-LEUCYLOCTAGLYCYLAMINO-ACÉTIQUE** (Bis-) (Ac.). Synth., propr., **4**, 1486 (Fischer).
- LÉVARGYRE**. Composit., **4**, 1597 (Flury).
- LÉVULIQUE** (Ac.). Hydrogénat. catalyt., **3**, 232 (Sabatier, Mailhe). — Chal. de form. du sel de Na, **3**, 530 (Massol). — Form. à part de l'ac. acétylmalonique, **4**, 117 (Perkin, Simonson). — Act. de la lumière sur les sol. aq. et alcool., **4**, 649 (Giamician, Silber). — Cond. de l'éth. avec CNH et les *p*-chloro, *p*-bromo et *p*-iodo-anilines, l'éth. *p*-aminobenzoïque, **4**, 874 (Weber). — Réduct. électrol. du mél. avec le nitrobenzène, **4**, 1154 (Emmert). — Form. par hydrol. de l'ac. nucléique du placenta humain, **4**, 1344 (Kikkaji). — Form. par dédoublement de l'ac. nucléique, **4**, 1442 (Steudel).
- LÉVULIQUE** (Ald.). Form. à part. des ozonides des citrals a et b, **4**, 1311 (Harries, Himmelmann).
- LÉVULIQUE** (Méthyl-2-) (Ac.). Prép. à part. de la lactone de l'ac. oxy-4-diméthyl-2.4-glutaconique; sels de Ca, Ba, Ag, hydrazone, **4**, 1045 (Fittig, Kraus).
- LÉVULOSAMINE**. Destinée dans l'organisme, **4**, 367 (Spiro).
- LÉVULOSE**. Réact. avec la phloroglucine, l'ac. acétique et HCl, **3**, 349 (Seillière). — Diagnose en prés. d'autres sucres. Act. sur les liq. cupropotassiques, **3**, 966-984 (Pierarts). — Réact. color. avec l'huile de sésame, **3**, 993 (Flaig). — Réact. avec l'orcine chlorhydrique, seul ou en prés. de xylose, **3**, 1162 (Pierarts). — Comb. avec la guanidine. Propr., **4**, 113 (Morrell, Bellarsi). — Form. par act. de l'ozone sur la mannite, **4**, 332 (Harries, Langheld). — Sapidité, **4**, 564 (Becker, Herzog). — Pou. rot. des sol. dans NH³, CH³NH² et SO² liq., **4**, 650 (Sherry). — Act. de l'acétate de Cu, **4**, 776 (McLeod). — Vit. de fermentat. alcool., **4**, 850 (Slator). — Infl. sur la solub. de Net H dans H²O, **4**, 1301 (Hufner). — Rech. dans l'urine, **4**, 1454 (Borchardt). — Fabricat. de lévulose chimiquement pur par hydrol. de l'inuline, **4**, 1467 (Stein). — Oxydat. par H²O² en sol. alcaline, **4**, 1528 (Buchner, Meisenheimer, Schade). — Prés. dans le thé de Java, **4**, 1531 (Maurenbrecher, Tollens). — Rech. dans l'urine, **4**, 1654 (Jolles).
- LEVURE**. Act. de la temp. sur la digest. des albuminoïdes par l'endotryptase dans la levure morte (zymine), **4**, 41 (Petruschewsky). — Form. de comb. phospho-organiques dans la levure morte, **4**, 42 (Iwanoff). — Act. des vap. de div. corps org. sur la levure pressée, **4**, 376 (Herzog, Hærtel). — Prés. de div. zymases, **4**, 850 (Slator). — Hydrates de carbone de la levure, **4**, 1312 (Meigen, Spreng). — Autolyse, **4**, 1356 (Salkowsky). — Infl. de div. corps fluorescents sur le pouvoir fermentatif, **4**, 1375 (v. Tappeiner). — Co-diastase du suc d'expression de levure, **4**, 1378 (Buch-

- ner, Klatte*). — Infl. de div. comp. azotés sur les propr. de la levure, 4, 1529 (*Prinsgheim*). — Act. du courant électr. sur le suc d'expression, 4, 1572 (*Resenscheck*). — Propr. du suc d'expression, 4, 1575 (*Buchner, Klatte*).
- LICHENS. Constituants, 4, 1097 (*Zopf*); 4, 1230 (*Hesse*). — Dos. de l'orcine, 4, 1656 (*Watt*).
- LICHESTÉRINIQUE (PROTO-) (Ac.). Prés. dans div. lichens. Propr., 4, 1232 (*Hesse*).
- 1-LICHESTÉRINIQUE (PROTO-) (Ac.). Prés. dans div. lichens, transf. en lichestrone, 4, 1232 (*Hesse*).
- LICHESTRONE. Form. à part. de l'ac. proto- α -lichestérinique, 4, 1232 (*Hesse*).
- LIGNINE. Déterm. dans les fibres, 4, 1524 (*Konigs*). — Sép. de cellulose et cutine, 4, 1631 (*Matthes, Streittberger*).
- LIGNITES. Intervention de diastases dans l'oxydat. des lignites, 4, 13 (*Stoklasa, Ernest, Chocensky*). — Voy. CHARBONS.
- LIMONÈNE. Identificat. avec le dipentène, 4, 26 (*Wallach*). — Prés. dans l'essence d'américan penny royal, 4, 175 (*Barowcliff*). — Prés. dans l'essence d'eucalyptus staeiriana, 4, 176 (*Smith*). — Act. des alcalis sur le chlorh., 4, 710 (*Wallach*). — Oxydat. par CrO_3Cl^2 , 4, 1001 (*Henderson*).
- LIN. Act. des hypochlorites, form. de chloramines, 4, 1662 (*Cross, Bevan, Briggs*).
- LIN (HUILE DE). Alcoololyse, 3, 1007 (*Haller*). — Réduct. électrol., 4, 988. — Réduct. par H et Ni sous pression, 4, 1546 (*Fokine*).
- LINALOL. Prés. dans l'essence de muscade, 4, 1097 (*Power, Salway*).
- LINARINE. Extract. de la linairine. Propr., hydrol., transf. en isom. β , 3, 858, 860, 863, 866 (*Klobb*).
- LINARINE (PECTO-) Extract. de la linairine. Propr., hydrol., transf. en isom. β , 3, 858, 863, 864, 865, 866 (*Klobb*).
- LINARIQUE (ANHYDRO-) (Phénol). Prép. à part. de la linairine. Propr., dér. acétylé, benzoylé, 3, 859, 870, 871, 872 (*Klobb*).
- LINARIQUE (Phénol). Form. à part. de la linairine. Prép. à part. de la pectolinarine β . Propr., dér. acétylé, 3, 859, 867, 869 (*Klobb*).
- LINIQUE (Ac.). Constit. de l'ac. de l'huile de lin, 4, 988 (*Fokine*).
- LINOLÉIQUE (Ac.). Teneur dans l'huile de graines de nerprun, 4, 908 (*Krassousky*).
- LINOLÉNIQUE (Ac.). Teneur dans l'huile de graines de nerprun, 4, 908 (*Krassousky*). — Réduct. dans l'huile de lin, 4, 988 (*Fokine*).
- LINOLÉNIQUE (ISO-) (Ac.). Teneur dans l'huile de graines de nerprun, 4, 908 (*Krassousky*).
- LINOLIQUE (Ac.). Constit., 4, 1548, 1549 (*Goldsobeh*).
- LIPASE. Lipase du suc intestinal, 4, 44 (*Boldyreff*).
- LITHIUM. Hydrol. du carbonate, 3, 87 (*Rosenstiehl*). — Rech. et dos. dans les subst. alimentaires, 3, 184 (*Gerard, Meurin*). — Chal. de format. des oxydes, 3, 219 (*de Forcrand*). — Compression du phosphate, 3, 344 (*Spring*). — C^u thermochimiques des oxydes, peroxyde, hydrate et carbonate, 3, 1001. — Act. de la chal. sur les hydrates de Li_2O , 3, 1102 (*de Forcrand*). — Hyposulfite. Hyposulfites doubles de Ag, Pb, 4, 90 (*Meyer, Eggerling*). — Hydrates $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Borates, 4, 202 (*Dukelski*). — Vanadisélénite, 4, 209 (*Prandtl, Ludwig*). — Sép. de Mg, 4, 285 (*Browning, Drushel*). — Densité, 4, 296 (*Richards, Brink*). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. picrique dans l'eau, 4, 397 (*Lewin*). — Equil. des systèmes $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3$, 4, 428 (*Schreinemakers*). — Emploi de $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ comme solvant en cryoscopie. C^u cryoscopique, 4, 563 (*Livingston, Morgan, Benson*). — Conduct. électr. des sol. de LiCl dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, l'amylamine, la pipéridine, la pyridine, 4, 646 (*Shinn*). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, 4, 731 (*Mc Cutcheon*). — Solub. dans l'éthylamine, 4, 741 (*Krauss*). — Act. de l'amalgame sur les sol. salines de K, Na, Sr, Ca, Ba, Mg, 4, 741 (*Phail-Smith*). — Viscosité et conduct. électr. des sol. de LiBr dans les mél. binaires d'eau, acétone, alc. méthyl. et éthyl., 4, 743 (*Jones, Master*). — C^u cryoscopique et chal. de fusion de $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 4, 750 (*Livingstone, Morgan, Benson*). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. isobutyrique dans l'eau, 4, 834 (*Smirnof*). — Form. par act. de l'émanation du Ra sur les sol. des sels de Cu, 4, 888 (*Cameron, Ramsay*). — Act. de l'ozone sur LiOH, 4, 967 (*Manchot, Kampschulte*). — Infl. de LiCl sur la vit. d'inversion de la menthose, 4, 1027 (*Tubandt*). — Nitrates doubles mercuriques, 4, 1030 (*Ray*). — Electrol. de LiCl en sol. pyridique ou acétonique, 4, 1111 (*Patten, Mott*). — Prép. et propr.

de l'amalgame, **4**, 1116 (*Phail-Smith*). — Rochage des vanadates acides, **4**, 1187, 1188 (*Prandl*, *Murschauser*). — Conduct. des sol. du nitrate dans les alc. méthyl., éthyl., propyl. ag. et dans les mél. de ces alc., **4**, 1289 (*Jones, Lindsay, Carroll*). — Conduct. des sol. de LiBr dans les alc. méthyl. et éthyl., l'acétone, **4**, 1290 (*Jones, Bingham, Mc Master*). — Non exist. de LiNH^2 , **4**, 1301 (*Krauss*). — Dissol. dans NH^3 liq., **4**, 1397 (*Ruff, Zedner*). — Fabricat. de LiOH à part. de la lépidolithe, **4**, 1403 (*Schieffelin, Cappon*). — Comb. double avec la succinimide et Cu, **4**, 1551 (*Tchugacef*).

LUMIÈRE. Fluorescence et constitution, **4**, 70 (*Hantzsch*); **4**, 71 (*Kaufmann*). — Relat. entre les spectres d'absorpt. ultra-violet et les phénomènes physico-chimiques, **4**, 412 (*Baly, Desch*). — Act. sur le triphénylfulgide, le tétrachloracétylnaphtalène, **4**, 564, 565 (*Stobbe*). — Act. chimique, **4**, 649 (*Ciamician, Silber*). — Infl. optiques de groupes atomiques non saturés, **4**, 650, 652 (*Bruhl*). — Infl. de lumières diversement colorées sur la fermentat., **4**, 851 (*Purvis, Wilks*). — Réact. div. en lumière ultra-violette, **4**, 965 (*Thiele*). — Infl. de O sur les chlorural. photo-chimiques, **4**, 1296 (*Luther, Goldberg*). — Electrochimie de la lumière, **4**, 1297 (*Bancroft*). — Act. optiques des groupes atomiques non saturés immédiatement voisins, **4**, 1394 (*Nasini*). — Act. sur les peintures et vernis, **4**, 1469 (*Toch*). — Act. chimiques, **4**, 1473 (*Bancroft*). — Calcaire triboluminescent, **4**, 1539 (*Bélicieff*). — Act. sur les oxydases animales, relat. avec le phototropisme, **4**, 1577 (*Ostwald*). — App. pour l'observat. comparative des phénomènes de fluorescence, **4**, 1664 (*Ley, Gorke*).

LUPEOL. Modif. solides, acétate, **3**, 222 (*v. Romburgh*).

LUPININE. Cond. avec les chlorures α et β -chloropropioniques, α, β et γ -chlorobutyriques, **4**, 1252 (*Wolfenstein, Rolfe*).

LYSANE. Composit., **4**, 1597 (*Flury*).

LYSINE. Form. par hydrol. de la pepsine **3**, 885 (*Hugounenq, Morel*). — Form. dans l'hydrol. des plastéines, **4**, 51 (*Rosenfeld*). — Form. par hydrol. de la globuline, **4**, 141 (*Lampel*). — Form. par act. de NaOBr sur la caséine, **4**, 141 (*Skraup*). — Qte fournie par hydrol. de la chair de saumon, **4**, 371 (*Weiss*). — Form. par hydrol. de la kératine de corne, **4**, 374 (*Abderhalden, Voiti-*

novici). — Form. par hydrol. de la coilline, **4**, 577 (*v. Knaffl-Lenz*). — Form. par hydrol. de l'édestine, **4**, 1166 (*Traxl*). — Form. par hydrol. de la névrokératine et du crin de cheval, **4**, 1351 (*Argiris*). — Form. par hydrol. de l'hordéine, **4**, 1352 (*Kleinschmitt*). — Form. par hydrol. de de l'ac. paranucléique de la caséino, **4**, 1360 (*Reh*). — Absence dans les prod. d'hydrol. des désaminoprotéines, **4**, 1581 (*Skraup*).

LYSINES (PSEUDO-) Form. par hydrol. de la pepsine, **3**, 886 (*Hugounenq, Morel*).

LYSOFORME. Composit., **4**, 1597 (*Flury*).

LYSOL. Infl. sur la colorat. des urines, **4**, 365 (*Matter*). — Act. toxique, **4**, 1367, 1368 (*Blumenthal, Jacoby*).

M

MACLURINE. Act. de Zn sur l'éth. pentaméthyl. tétrabromé, **4**, 997 (*Dixon, Taylor*).

MAGNÉSIENS (DÉRIVÉS ORGANO-). Applic. à la prép. des éthers-oxydes primaires gras ou arom., **3**, 254 (*Hamonet*). — Act. sur les cétones β -chloréthylées, **3**, 282 (*Maire*). — Comb. avec l'éthylidène-acétone, **3**, 378 (*Gry*). — Cond. avec le chloral, **3**, 1049 (*Savariau*). — Act. sur la vinylidène-oxanilide, **4**, 3 (*Tchongacef*). — Cond. avec le cinéol, **4**, 80 (*Pickard, Kenyon*). — Cond. avec le phtalide, **4**, 133 (*Ludwig*). — Chal. de comb. avec l'éther, **4**, 189 (*Tchélintzeff*). — Cond. avec l'ald. cinnamique, **4**, 438 (*Klages*). — Cond. avec l'oxyde du benzonitrile, **4**, 443 (*Wieland*). — Chal. de comb. avec div. amines tertiaires, **4**, 463 (*Tchélintzeff*). — Act. sur div. comb. non saturées, **4**, 794, 796, 798 (*Kohler*). — Mécanisme de la format., parallélisme entre les réact. de Claisen et de Grignard, **4**, 794 (*Tringle, Gorsline*). — Cond. avec les éth. cinnamylidéniques, **4**, 800 (*Reimer*). — Prép. des dér. acétylène-mono-Mg, **4**, 982 (*Iotsitch*). — Comb. avec les amines tertiaires, **4**, 1016 (*Tchélintzeff*). — Diéthérates, **4**, 1130 (*Tchélintzeff*). — Act. sur div. ald. et cétones non saturées, **4**, 1143, 1144 (*Kohler*). — Comb. avec les amines, constit., **4**, 1209 (*Popoff*). — Act. sur les éth. nitreux et les nitroparaffines, **4**,

1316 (*Bevad*). — Cond. avec les carbodiimides, **4**, 1321 (*Busch, Hobein*). — Cond. avec l'oxyde d'éthyle α,β -dichloré, **4**, 1322 (*Houben, Fuhrer*); **4**, 1323 (*Hœring*). — Cond. avec l'ald. *p*-diméthylaminocinnamique, **4**, 1323 (*Sachs, Weigert*). — Cond. avec CS_2 , **4**, 1403, 1404 (*Houben, Pohl*). — Cond. avec l'ald. *p*-diméthylaminobenzoïque, **4**, 1495 (*Sachs, Weigert*).

MAGNÉSIUM. Rech. et dos. de traces de Zn en prés. de Mn, **3**, 114 (*Bertrand, Javillier*). — Act. sur C^{Cl} , form. du carbure, **3**, 361, 362 (*Mattignon*). — Act. de l'amalgame sur les dér. nitrés arom., **3**, 474 (*Chavassieu*). — Act. sur NaOCl , **3**, 538 (*Brochet*). — Rech. qualit. en prés. de PO_4H^3 , etc., **3**, 624 (*Caron, Raquet*). — Hydrol. du comp. $\text{Mg} \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, **3**, 807 (*Muller, Brot*). — Act. catalyt. déshydratante des phosphate et pyrophosphate, **3**, 823 (*Senderens*). — Infl. des azotate et chlorure sur la solub. de la gélatine, **3**, 1055 (*des Bancel*). — Entraînement par SO^4Ba , **3**, 1175 (*Frison*). — Phosphates, **4**, 88 (*Cameron, Bell*). — Hyposulfites doubles de Cs et Rb, **4**, 90, 91 (*Meyer, Eggerling*). — Alliages Mg-Bi, **4**, 95 (*Stepanof*). — Applic. au dos. de N, **4**, 138 (*Lidof*). — Pp^{III} des sels magnésiens des eaux, **4**, 143 (*Thiele, Flade*). — Act. de l'eau sur les éthers de MgBr^2 et MgI^2 . Solub. de $\text{MgBr}^2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{MgI}^2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Solub., dans les alc. méthyl. et éthyl., des comb. de MgBr^2 et MgI^2 avec ces alc., **4**, 190. — Comb. de MgBr^2 et MgI^2 avec div. éth. sels, propr., **4**, 191, 192. — Comb. de MgBr^2 et MgI^2 avec div. ald., cétones, acétals, **4**, 192 (*Menschutkine*). — Chromate double de K, **4**, 206 (*Grøger*). — Alliages Pb-Mg-Sn, **4**, 217 (*v. Vegesack*). — Comb. du bromure et de l'iode avec div. ac. org., **4**, 224 (*Menschutkine*). — Sép. des alcalis par pp^{III} à l'état d'arséniate ammoniaco-Mg, **4**, 285 (*Browning, Drushel*). — Equil. entre SO^4Mg , la globuline et H_2O , **4**, 292 (*Scaffidi*). — Infl. des sels sur la pp^{III} de la caséine et de la paracaseïne par NaCl , **4**, 357, 358 (*Schmidt-Nielsen*). — Emploi comme cathode pour électrol. de NaCl , **4**, 378 (*Betts, Sherry*). — Ferrocyanure, **4**, 473 (*Dains*). — Infl. du sulfate sur la croissance des jeunes plantes, **4**, 625 (*Burlingham*). — Prés. dans la chlorophylle, **4**, 711 (*Willstaetter*). —

Applic. au dos. de H, **4**, 730 (*Lidof*). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, **4**, 731 (*Mc Cutcheon*). — Sép. électrol. de K, Na, Ba, Sr, **4**, 731 (*Lukens, Smith*). — Act. de l'amalgame sur les sol. salines de K, Na, Li, Sr, Ca, Ba, **4**, 741 (*Phail-Smith*). — Dessic. du sulfate dans le vide cathodique, **4**, 756 (*Krafft*). — Prép. et propr. des silicates, **4**, 757 (*Gerstein*). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. isobutyrique dans l'eau, **4**, 834 (*Smirnof*). — Alliages Mg-Ag, **4**, 838 (*Gemtchoujny*). — Infl. sur la déc. des hydrocarbures par la chaleur, **4**, 841 (*Kousnetsof*). — Dos. volum., **4**, 951 (*Rosenthaler*). — Dos. de MgO dans les magnésites, **4**, 952 (*Mayrhofer*). — Emploi du mél. argile + MgO pour fabricat. d'app. réfractaires, **4**, 959 (*Heinecke*). — Prép. de div. sels colloïdaux, **4**, 962 (*Veimarn*). — Hydrol. des sels, **4**, 965 (*Denham*). — Act. de l'ozone sur l'hydrate, **4**, 967 (*Manchot, Kampschulte*). — Act. des nitrates de Ag et Hg sur MgO , **4**, 979 (*Biltz, Zimmermann*). — Act. sur div. dér. halogénés arom., **4**, 1017 (*Spencer, Stokes*). — Act. des alcalis sur le sulfate, **4**, 1037 (*Pickering*). — Abaiss. moléc. et conduct. élect. des sol. du chlorure et du nitrate, **4**, 1106 (*Jones, Pearce*). — Act. de l'amalgame sur l'ald. isobutyrique, **4**, 1123 (*Tichtchenko, Grigoriev*). — Act. de l'amalgame sur l'ald. acétique, **4**, 1124 (*Tichtchenko, Voronkoff*). — Éthers de MgBr^2 , **4**, 1130 (*Menschutkine*). — Alliages avec K, **4**, 1196 (*Smith*). — Dissol. dans les alcools à la faveur de div. catalyseurs, **4**, 1200 (*Salkind*). — Constit. des sels basiques, **4**, 1304 (*Werner*). — Synth. de la polyhalite, **4**, 1398 (*d'Ans*). — Prép. des sels colloïdaux, **4**, 1538 (*Neuberg, Rewald*). — Alliages Mg-Al, **4**, 1539 (*Stepanof*). — Comb. de MgI^2 et MgBr^2 avec l'ald. benzoïque, l'acétone, l'hydrate de chloral, le diméthylformal, l'acétal, l'éth. o-formique, **4**, 1545. — Comb. de MgI^2 et MgBr^2 avec l'aniline, la phénylhydrazine, **4**, 1556 (*Menschutkine*). — Ption des sels par l'ac. tartrique ou le tartrate acide de Na, **4**, 1590 (*Makotetsky*). — Comb. de MgBr^2 et MgI^2 avec l'acétamide, l'acétonitrile, de MgBr^2 avec l'acétanilide, l'anhyd. acétique, les chlorures d'acétylo et de benzoyle, **4**, 1607, 1608. — Comb. de MgBr^2 et MgI^2 avec l'uréthane, le carbonate d'éthyle, de MgBr^2 avec l'urée, **4**, 1609, 1610 (*Menschutkine*).

- MAGNÉSIUM-ETHYLE.** Cond. avec les ald. p-oxybenzoïque, anisique, p-éthoxybenzoïque, protocatéchique, la vanilline, etc., **3**, 303-310 (*Béhal, Tiffeneau*). — Cond. avec l'éthyl-3-cyclohexène-2-one-1, **3**, 420 (*Blaise, Maire*). — Act. sur l'oxypivalate d'éthyle, **3**, 1008 (*Letellier*). — Chal. de comb. de l'iode avec $(C^2H^5)_2O$, **4**, 189 (*Tchélinetzef*). — Cond. avec le chlorh. de berbérine, **4**, 547 (*Freund, Mayer*). — Cond. avec les benzylidène-désoxybenzoïnes, **4**, 795 (*Kohler*). — Cond. avec l'ald. tiglique, **4**, 1203 (*Abelmann*). — Cond. avec l'ac.-ald. o-phthalique, **4**, 1221 (*Mermod, Simonis*).
- MAGNÉSIUM-ISOAMYLE.** Chal. de comb. de l'iode avec l'éther, **4**, 189 (*Tchélinetzef*). — Cond. avec l'ald. tiglique, **4**, 1203 (*Abelmann*).
- MAGNÉSIUM-ISOBUTYLE.** Chal. de comb. de l'iode avec l'éther, **4**, 189 (*Tchélinetzef*).
- MAGNÉSIUM-MÉTHYLE.** Cond. avec div. éth. benzoïques hydroxylés ou alcoyloxylés, **3**, 315, 316, 317, 321 (*Béhal, Tiffeneau*). — Cond. avec l'ald. α -chlorisobutyrique, avec l'oxyde de triméthyléthylène, **3**, 559 (*Henry*). — Cond. avec les éth. o et m-crétiniques, vanillique, véricrique, pipéronylique, **3**, 730-735 (*Béhal, Tiffeneau*). — Cond. avec l'éth. α -aminopropionique, **3**, 1006 (*Krassousky*). — Cond. avec la chloracétone, l'éth. chloracétique; la pinacoline, le bromure de pentaméthyléthyle, **4**, 100. — Cond. avec l'éth. chlorisobutyrique, **4**, 104 (*Henry*). — Cond. avec la méthylazide, **4**, 302 (*Dimroth*). — Cond. avec l'ald. dichloracétique, **4**, 433 (*Wohl, Roth*). — Cond. avec l'alc. diacétonique, **4**, 477 (*Franke, Kohn*). — Cond. avec la diacétonamine, **4**, 478 (*Kohn*). — Cond. avec les alc. acétylpropylique et acétylbutylique, **4**, 478 (*Kovacevic*). — Applic. à la déterm. des groupes OH, **4**, 613 (*Zerewitinof*). — Cond. avec l'éth. acétyl-4-pimélique, **4**, 937, 938 (*Perkin, Simonsen*). — Cond. avec l'ald. tiglique, **4**, 1203 (*Abelmann*). — Cond. avec l' α -méthylphthalide, **4**, 1221 (*Mermod, Simonis*). — Cond. avec le citronellal, **4**, 1311 (*Rupe, Pfeiffer, Splittberger*). — Cond. avec l'éth. adipique, **4**, 1545 (*Zélinisky*). — Cond. avec les éth. diméthylacétylacétique et diméthylmalonique, **4**, 1602 (*Slavianof*).
- MAGNÉSIUM-PHÉNYLE.** Cond. avec la méthyl-2-cyclohexanone, **3**, 232 (*Murat*). — Cond. avec l'éthyl-3-cyclohexène-2-one-1, **3**, 421 (*Blaise, Maire*). — Cond. avec la n-phénylacridone, **4**, 34 (*Ullmann, Maag*). — Act. sur As^3I^3 , **4**, 86 (*Hewit, Winnill*). — Act. sur le fulminate de Hg, **4**, 120 (*Gulewitsch*). — Act. de CO^2 , **4**, 244 (*Schröter*). — Comb. avec le diphényl-cétène, **4**, 259 (*Staudinger*). — Cond. avec la triméthyl-1.3.3-indolinone-2, **4**, 279 (*Jenisch*). — Act. sur $PbCl^2$, **4**, 418 (*Hofmann, Wællf*). — Cond. avec la p-tolylazoimide, **4**, 584 (*Dimroth, Eble, Grubf*). — Cond. avec la phénylhydroxylamine et la p-chlorophénylhydroxylamine, **4**, 669 (*Busch, Hobein*). — Cond. avec la benzylidène-désoxybenzoïne, **4**, 795 (*Kohler*). — Cond. avec la benzoyl-3-pyridine, **4**, 914 (*Tchitchibabine*). — Cond. avec l'ald.-ac. o-phthalique, avec l'ac. opianique, **4**, 1221 (*Mermod, Simonis*). — Cond. avec le cinchoninate d'éthyle, **4**, 1248 (*Remfry, Decker*). — Cond. avec le glycérate de méthyle, **4**, 1410 (*Paal, Zahn*).
- MAGNÉSIUM-PROPYLE.** Chaleur de comb. de l'iode avec l'éther, **4**, 189. — Chal. de comb. de l'iode avec div. bases tert. et div. éthers-oxydes, **4**, 433 (*Tchélinetzef*). — Cond. avec le chlorh. de berbérine, **4**, 547 (*Freund, Mayer*).
- MAGNÉSIUM-P-TOLYLE.** Cond. avec la phénylazoimide, **4**, 584 (*Dimroth, Eble, Grubf*).
- MALÉIQUE. (Ac.).** Cond. avec l'éth. acétylacétique, **4**, 873 (*Tréphilief*). — Infl. de l'éth. sur le pouv. rot. du tartrate d'éthyle, **4**, 887 (*Patterson, Henderson, Fairlie*). — Coeff. de partage, C^2 d'équil., conduct. élect. des sol. salines, **4**, 1286 (*Chandler*). — (*Bromo-*) (Ac.). Réduct., **4**, 661 (*Lossen, Mendthal*). — Transf. en ac. tribromosuccinique, **4**, 662 (*Bergau*). — (*Bromo-*) (Di-) (Ac.). Form. à part. de l'ac. tribromosuccinique, **4**, 662 (*Lossen, Bergau*). — Form. à part. de l'ac. acétylène-dicarb., **4**, 664 (*Lossen, Treibich*). — (*Chloro-*) (Ac.). Form. à part. de l'ac. chloromalique, **4**, 663 (*Lossen, Schoich, Nierenheim*). — (*Oxy-*) (Ac.). Prép. à part du sel de pyridine de l'anh. Propr., anh. phénylamide, monodibenzylamide, **4**, 232 (*Wohl, Lips*). — Prép. de la phénylimide. Propr., transf. en xanthoxalanile; mono-p-toluide, p-tolylimide, **4**, 233, 234 (*Wohl, Freund*). — C^2 thermiques. Conduct. élect. Réfract. moléc., **4**, 234

- (*Wohl, Clausmer*). — Form. de l'anile à part. du xanthoxananile, **4**, 1519 (*Ruhemann*).
- MALÉIQUE (ÉTHYL-) (Di-) (Ac.). Prép. de l'imide, **4**, 1402 (*Küster*).
- MALÉIQUE (ETHYLMÉTHYL-) (Ac.). Form. de l'imide par oxydat. de l'hémopyrrol, **4**, 278. — Réduct. de l'anh. **4**, 1402 (*Küster*).
- MALÉIQUE (MÉTHYL-) (Di-) (Ac.). Prép. Sel de Cu de l'imide, **4**, 7 (*Ley, Werner*).
- MALÉIQUE (PROPYLMÉTHYL-) (Ac.). Réduct. de l'anh., **4**, 1402 (*Küster*).
- MALIQUE (Ac.). Teneur dans la tomate, **3**, 48 (*Albahary*). — Rôle dans la vinification, **3**, 754, 759 (*Rosenstiehl*). — Dos. de l'ac. tartrique en prés. d'ac. malique, **4**, 338 (*Ferentzy*). — Infl. de la synoxime anisique sur le pouv. rot. des éth. méthyl. et propyl., **4**, 413 (*Patterson, Millau*). — Infl. des lungsates et molybdates sur le pouv. rot.; molybdo et tungstomalates et bimalates, **4**, 1298 (*Grossmann, Potter*). — Complexes avec les oxydes de Sb, Bo, As. Infl. des sels d'Al sur le pouv. rot., **4**, 1298, 1299 (*Grossmann*).
- (Bromo-) (Ac.). Prép., propr., sels, hydrate, **4**, 663 (*Dueck, Léopold*). — Transf. en ac. fumarylglycidique, **4**, 663 (*Lossen, Schork, Niehrenheim, Dueck*).
- (Chloro-) (Ac.). Prép., propr., sels, éth. diméthyl., distillat., réduct.; act. de H₂O, **4**, 663 (*Lossen, Schoich, Niehrenheim*).
- MALIQUE (ACÉTYL-). Pouv. rot. des sol. de l'éth. diméthyl., **4**, 564 (*Patterson, Thomson*).
- MALONIQUE (Ac.). Cond. de l'éth. sodé avec l'ac. γ -bromo- α -diméthylbutyrique, **3**, 288 (*Blanc*). — Cond. de l'éth. avec l'ald. isobutyrique, **3**, 295. — Cond. de l'éth. sodé avec l'éth. diméthyl-3,3-bromo-5-valérique, **3**, 298 (*Blanc*). — Cond. de l'éth. sodé avec la β -chloréthyléthylcétone, **3**, 423 (*Blaise, Maire*). — Act. de POCl₃ ou Cl⁺POCl sur l'éth. sel de K, **3**, 799 (*Mol*). — Cond. avec le xanthidrol, le dinaphtopyranol, le *p*-méthoxybenzhydrol, **3**, 1076, 1078 (*Fosse*). — Ethylation de l'amide, **4**, 4. — Cond. avec l'ald. *o*-nitrobenzoïque, **4**, 31 (*Mayer*). — Act. de l'éth. sodé sur le tribromopropane-1,2,3, **4**, 116 (*Perkin, Simonsen*). — Comb. de MgBr⁺ et MgI⁺ avec l'éth. éthyl., propyl., **4**, 192 (*Menschutkine*). — Sels de Ce, La, Y, **4**, 217 (*Holmberg*). — Cond. avec l'ald. phénylacétique, **4**, 257 (*Fichter, Alber*). — Cond. du nitrile avec CHCl³ et C⁺H⁺ONa, **4**, 264 (*Ketz, Zernig*). — Cond. de l'éth. sodé avec le chlorure de chloracétyle, le bromure de bromisobutyryle, **4**, 273, 274 (*Benary*). — Prép. et propr. de la pipéridide, **4**, 280 (*Franchimont, v. Rijn, Friedmann*). — Infl. sur le diabète phlorizique, **4**, 363 (*Baer, Blum*). — Infl. de l'amide sur l'excrétion de l'ac. urique, **4**, 369 (*Pfeiffer*). — Coeff. de frottement interne de l'éth. éthyl., solub. de (C⁺H⁺)₄ NI et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Transf. de l'ac. et des éth. en C⁺O⁺, **4**, 432 (*Diels, Meyerheim*). — Cond. de l'éth. sodé avec CH⁺Cl⁺, **4**, 435 (*Tutin*). — Vit. de déc., **4**, 480 (*Lindner*). — Cond. de l'éth. sodé avec la *n*-benzoyl- β -chloramylamine, **4**, 660. — Cond. de l'éth. sodé avec la benzoyl- γ -iodopropyl-2-aniline, **4**, 661 (*v. Braun*). — Cond. de l'éth. sodé avec la tétrabromhydride de la pentaérythrite, **4**, 810 (*Fecht*). — Cond. de l'éth. avec l'ald. propionique. Cond. de l'éth. sodé avec l'éth. propylidène-malonique, **4**, 934. — Cond. de l'éth. avec la *m*-nitrobenzald., **4**, 935 (*Ketz*). — Cond. avec l'acétylphénylhydrazine, **4**, 1013 (*Michaelis, Schenk*). — Cond. de l'éth. sodé avec l'éth. phénylbromacétique, **4**, 1060 (*Hahn, Walter*). — Coeff. de partage, C⁺ d'équil. et conduct. des sol. salines, **4**, 1286 (*Chandler*). — Cond. avec le citronellal, **4**, 1311 (*Rupe, Pfeiffer, Splittberger*). — Cond. avec le carbonate d'ald. protocatéchique, **4**, 1410 (*Pauly, Neukam*). — Cond. de l'éth. avec l'alcoolate de l'éth. glyoxylique, avec l'éth. éthylène-tricarbonique, **4**, 1606, 1607 (*Traube*). — Cond. avec le chlorobromure de triméthylène, **4**, 1626 (*Zélinisky, Gutt*).
- (Chloro-) (Ac.). Act. de CHCl³ sur l'éth. sodé, **4**, 265 (*Ketz, Zernig*).
- (Nitro-) (Ac.). Color. des sels de l'amide et de l'éth. méthyl., **4**, 82 (*Hantzsch*).
- (Oxy-) (Ac.). [TARTHONIQUE]. Form. de l'éth. dans la prép. du dioximidosuccinate d'éthyle, **3**, 26 (*Wahl*). — Infl. de l'ac. et de l'amide sur l'excrétion de l'ac. urique, **4**, 369 (*Pfeiffer*).
- MALONIQUE (Ald.-Ac.). Prép. et propr. de l'acétal méthyl., éth., méthyl. ou éthyl. du dér. chloré, **4**, 433 (*Wohl, Schweitzer*).
- MALONIQUE (ACÉTONYL-) (Ac.). Propr., transf. en ac. lévulique, **4**, 117 (*Perkin, Simonsen*).
- MALONIQUE (ALLYL-) (Ac.). Form. de

- l'éth. γ -bromé par cond. du malonate sodé avec le tribromopropane-1.2.3. Propr., act. de KOH, **4**, 116, 117 (*Perkin, Simonsen*).
- MALONIQUE (ALLYL-) (DI-) (Ac.). Form. de l'éth. γ - γ' -dibromé par cond. du malonate sodé avec le tribromopropane-1.2.3. Propr., act. de KOH, **4**, 117 (*Perkin, Simonsen*).
- MALONIQUE (ETHYL-) (Ac.). Prép. de l'amide, **4**, 4 (*Meyer*). — Cond. de l'éth. sodé avec CHCl_3 , **4**, 265 (*Katz, Zarnig*).
- MALONIQUE (ETHYLIDÈNE-) (Ac.). Prép. et propr. du dér. trichloré, **4**, 934 (*Katz*).
- MALONIQUE (ETHYL-MÉTHYL-) (Ac.). Form. de l'éth. ω -iodé par cond. de CHCl_3 avec l'éthylmalonate sodé. Propr., **4**, 265 (*Katz, Zarnig*).
- MALONIQUE (ISOBUTYL-) (Ac.). Transf. du dér. α -bromé en ac. α -bromo-méthyl-3-valérique, **4**, 1551 (*Brasch, Friedmann*).
- MALONIQUE (ISOPROPYL-) (Ac.). Propr. de l'éth. bromé, transf. en éth. isopropylidène-malonique, **4**, 934 (*Katz*).
- MALONIQUE (ISOPROPYLIDÈNE-DI-) (Ac.). Prép. de l'éth., dér. bromé; act. de H^2O sur le dér. disodé, transf. en éth. diméthylcyclopropane-tétracarb., **4**, 934, 935 (*Katz*).
- MALONIQUE (MÉTHYL-) Cond. de l'éther sodé avec l'éth. diméthyl-3.3-bromo-5-valérique, **3**, 300 (*Blanc*). — Cond. de l'éth. sodé avec CHCl_3 , **4**, 265 (*Katz, Zarnig*). — Form. du dér. oxy-2 à part. du dicébutyrate d'éthyle, **4**, 1126 (*Denis*).
- — (MÉTHÉNYL-) (Eth.). Prép. et propr. du dér. dichloré, **4**, 265 (*Katz, Zarnig*).
- — (MÉTHÉNYL-DI-) (Eth.). Prép. et propr. du dér. monochloré, **4**, 265 (*Katz, Zarnig*).
- MALONIQUE (MÉTHYLÈNE-) (Ac.). Cond. du dér. éthoxylé avec l'éthylpseudothiourée, **4**, 819 (*Wheeler, Johnson, Johns*). — Act. de NH_4 sur l'éth., **4**, 935 (*Katz*).
- MALONIQUE (OXALO-) (Ac.). Cond. avec la ψ -éthylthiourée, **4**, 823 (*Wheeler*).
- MALONIQUE (PROPARGYL-) (Ac.). Form. à part. de l'éth. γ -bromallylmalonique; propr., **4**, 116, 117, (*Perkin, Simonsen*).
- MALONIQUE (PROPARGYL-MÉTHYL-) (Ac.). Prép. et propr., **4**, 117 (*Perkin, Simonsen*).
- MALONIQUE (PROPYL-) (Ac.). Form. de la dilactone du dér. dihydroxylé-4.5 à part. de l'éth. chloro-5-valérolactone-carb.-2; propr. diamine, biphénylhydrazide. Dilactones des dér. bromé-2-dihydroxylé-4.5 et tribromo-2.2.5-dihydroxylé 4.5. **4**, 230, 231, (*Leuchs, Spletstesser*). — Cond. de l'éth. sodé avec CHCl_3 , **4**, 265 (*Katz, Zarnig*).
- — (MÉTHÉNYL-) (Eth.). Prép. et propr. du dér. dichloré, **4**, 265 (*Katz, Zarnig*).
- — (MÉTHÉNYL-DI-) (Eth.). Prép. et propr. du dér. monochloré, **4**, 265 (*Katz, Zarnig*).
- MALONIQUE (PROPYLIDÈNE-) (Eth.). Prép., propr., cond. avec l'éth. malonique sodé. Ethylation, **4**, 934 (*Katz*).
- MALTOBIONIQUE (Ac.). Act. de div. diastases sur la lactone, **3**, 818 (*Bierry, Gajda*).
- MALTOSE. Act. de div. diastases, **3**, 818 (*Bierry, Gajda*). — Act. sur les liq. cupropotassiques, **3**, 975, 975 (*Pieraorts*). — Réact. avec l'huile de sésame, **3**, 993, 994, 995 (*Fleiger*). — Comb. avec la guanidine, propr., **4**, 113 (*Morrell, Bellars*). — Pou. réduct. des mél. avec le lactose, **4**, 560 (*Walker*). — Sapidité, **4**, 564 (*Becker, Herzog*). — Fermentat. lactique, **4**, 659 (*Buchner, Meisenheimer*). — Caractérisat. du glucose en prés. de maltose, **4**, 1021 (*Hinkel, Sherman*). — Pt de f. de l'osazone, **4**, 1218 (*Fischer*).
- MANGANÈSE. Poids atom., **3**, II. — Rech. et dos. de traces en Zn en prés. de Mn, **3**, 114 (*Bertrand, Javillier*). — Act. catalyt. du ferro-Mn sur l'alc. éthyl., **3**, 199 (*Senderecs*). — Infl. sur la form. du graphite dans les fontes, **3**, 219 (*Guillet*). — Infl. sur le dos. de Zn par le procédé Schaffner, **3**, 346 (*Huybrechts*). — Constit. des fontes au Mn, **3**, 522 (*Guillet*). — Act. sur NaOCl , **3**, 537 (*Brochet*). — Rech. qualit. en prés. de PO_4^{113} , etc., **3**, 624 (*Caron, Raquet*). — Act. des sels manganiques sur la gélatine, **3**, 744 (*Lumière, Seyewetz*). — Catal. des alc. prim. par MnO , **3**, 802 (*Sabatier, Mailhe*). — Infl. des azotate et chlorure sur la solub. de la gélatine, **3**, 1055 (*des Bancels*). — Sép. de Ni par la diméthylglyoxime, **4**, 58 (*Brunck*). — Prés. dans les sédiments des sources de Baden-Baden, **4**, 145 (*Engler, Sieveking*). — Act. du peroxyde sur les sels de Cu, **4**, 213 (*Moser*). — Comb. de MnCl_2 avec les dibromures de cinchonidine et de cinchonine, **4**, 282 (*Christensen*). — Dos. volum. par MnO^4K , **4**, 334 (*Mayer*). — Equil. entre SO^4Cu , SO^4Mn et H^2O , **4**, 392 (*Hollmann*). — Equil. entre SO^4Zn , SO^4Mn et H^2O , **4**, 392 (*Sahmen*).

- Sel de l'ac. manganosomolybdique, **4**, 473 (*Hall*). — Pt. de f., **4**, 562 (*Burgess*). — Act. de HCl sur MnO^2 en prés. de CCl^4 , Form. de MnCl^4 , **4**, 570 (*Holmes*). — Borures, **4**, 570 (*Wedekind*). — Dos. dans l'eau, **4**, 612 (*Weston*). — Pt. de f., chaleur de f., et C° cryoscopique de $(\text{NO})^2\text{Mn} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **4**, 649, 1172 (*Livingston, Morgan, Owen*). — Dos. iodom. de MnO^2 , **4**, 729 (*Farsoe*). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, **4**, 731 (*Mc Cutcheon*). — Dessic. du sulfate double d'Am dans le vide cathodique, **4**, 766 (*Krafft*). — Prép. et propr. des silicates, **4**, 757 (*Gerstein*). — Alliages Mn-Sb, Mn-Sn, Mn-Pb, **4**, 765, 766 (*Williams*). — Prép. de div. sels colloïdaux, **4**, 962 (*Veimarn*). — Act. du nitrate de Hg sur MnO , **4**, 979 (*Biltz; Zimmermann*). — Act. des alcalis sur le sulfate, **4**, 1037 (*Pickering*). — Dos. dans les eaux potables, **4**, 1102 (*Ernyel*). — Alliage SnMn^2 , **4**, 1174 (*Pouchine*). — Sép. de Fe, **4**, 1331 (*Moore, Miller*). — Act. de NH^3 , **4**, 1396 (*Henderson, Gallilly*). — Sép. électrol. de Sn, **4**, 1590 (*Ponchine*).
- MANGANIQUE (PER-) (Ac.). Act. du sel de K sur la gélatine, **3**, 744 (*Lumière, Seyewetz*). — Applic. de MnO^2K au dos. des sels mercureux, **4**, 234 (*Randall*). — Applic. de MnO^2K au dos. et à la pp^{te} de Ce, **4**, 236 (*Meyer, Schweitzer*). — Act. de MnO^2K sur l'ion I, **4**, 421 (*Bray*). — Prép., propr., **4**, 894 (*Muir*). — Act. de MnO^2K sur $(\text{SO})^2\text{Ti}^2$ (exp. de cours), **4**, 1036 (*Knecht*).
- MANNITE. Réact. color. avec l'huile de sésame, **3**, 992 (*Fleig*). — Transf. en iodure d'hexyle, constit. de cet iodure, **4**, 223 (*Michael, Hartmann*). — Act. de l'ozone, **4**, 332 (*Harries, Langheld*).
- MANNOSE. Act. sur les liq. cupropotamiques, **3**, 975, 978 (*Pieraerts*). — Réact. color. avec l'huile de sésame, **3**, 993, 995 (*Fleig*). — Transf. en glucose sous l'infl. d'un ferment soluble, **3**, 1056 (*Gatin*). — Comb. avec la guanidine, **4**, 113 (*Morrell, Bellars*). — Form. par act. de l'ozone sur la mannite, **4**, 332 (*Harries, Langheld*). — Vit. de fermentat. alcool, **4**, 850 (*Slator*). — Form. par hydrol. des hydrates de carbone de la levûre, **4**, 1312 (*Meigen, Spreng*).
- MARCASSITE. Act. des sols alcalines, **4**, 296 (*Stokes*).
- MARCITINE. Form. dans la putréfac-
- tion du tissu pancréatique, **4**, 1350 (*Ackermann*).
- MARGARIQUE (ELCO -) (Ac.). Réduct., **4**, 988 (*Fokine*).
- MARJOLAINE (ESSENCE DE). Prés. de terpinéol, **4**, 25 (*Wallach, Bœdecker*).
- MARRUBIINE. Extract. du marrubium vulgare. Propr., constit., **4**, 1152 (*Gordin*).
- MARRUBIQUE (Ac.). Form. à part. de de la marrubiine. Propr., éther éthyl., **4**, 1152 (*Gordin*).
- MÉCONINE (α -ETHYL-). Prép. et propr. des dér. bromé, nitré, aminé; chlorh., chloroplat. et chloraurate du dernier, **4**, 1221 (*Mermod, Simonis*).
- MÉCONINE (α -MÉTHYL-). Prép. et propr. du dér. bromé, **4**, 1221 (*Mermod, Simonis*).
- MÉCONINE (α -PHÉNYL-). Form. par cond. de l'ac. opianique avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgI}$. Propr., **4**, 1221 (*Mermod, Simonis*).
- MÉLANINE. Voy. PIGMENTS.
- MÉLIBIONIQUE (Ac.). Electrol., **4**, 1312 (*Neuberg*).
- MELLIQUE (Ac.). Form. à part. du triphénylène, **4**, 1223 (*Mannich*).
- MENTADIÈNE (BENZYLIDÈNE-2). Transf. en benzyl-2-cymène, **4**, 455 (*Klages*).
- MENTADIÈNE-2.6-OL-2 (PROPYL-2-). Prép. par cond. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ avec la carvone. Propr., déshydrat., **4**, 455 (*Klages*).
- MENTHANE. Prép. à part. de l'hydrate de terpine. Propr., nitration. Propr. des dér. dinitrés et diaminés diterpiens, **4**, 1003 (*Konvalof*).
- MENTHANOL-1. Form. du dér. chloré-8 à part. du β -terpinéol, **4**, 710 (*Wallach*).
- MENTHATRIÈNE-2.5.8 (ETHYL-2-). Propr., **4**, 455 (*Klages*).
- MENTHATRIÈNE-2.5.8 (MÉTHYL-2-). Propr., **4**, 455 (*Klages*).
- MENTHATRIÈNE-2.5.8 (PHÉNYL-2-). Transf. en phényl-2-cymène, **4**, 455 (*Klages*).
- MENTHATRIÈNE-2.5.8 (PROPYL-2-). Propr., **4**, 455 (*Klages*).
- MENTHÈNE. Form. par déshydrat. catal. du menthol en prés. de Al^2O^3 , **4**, 847 (*Ipatew*). — Form. à part. du nitrite de α -menthylamine, **4**, 1080 (*Wallach*).
- MENTHÈNE (CARVO-). Ident. avec le dihydroterpinène, **4**, 811 (*Semmler*).
- MENTHÉNONE. Form. par act. de P^2S^2 sur la menthone. Propr., **4**, 1565 (*Spéarsky*).
- MENTHOL. Réact. color. avec la vanilline, les ald. *p*-oxy et *p*-diméthyl-

- aminobenzoïques, **3**, 1041 (*Fleig*). — Courbes des p^H de congél. des phénylglycolates *l* et *d* de *l*-menthyle, **4**, 75 (*Findlay, Hickmans*). — Vit. de saponif. des phénylglycolates de *l*-menthyle, **4**, 78 (*Mc Kenzie, Thompson*). — Transf. en menthone par déshydrogénat. catalyt. sous pression, **4**, 846. — Déshydrat. catalyt. en prés. de Al^+O^+ , **4**, 847 (*Ipatiew*). — Saponificat. fractionnée du *r*-phénylglycolate de *l*-menthyle, **4**, 920 (*Mc Kenzie, Muller*). — Prép. et propr. des éth. phénylpropionique, cinnamique et phénylpropionique, **4**, 1004 (*Hildtich*).
- MENTHOL (ISOPROPYLACÉTÉNYL-). Prép. par cond. de la menthone avec le bromure d'isopropylacétyle-Mg. Propr., **4**, 1543 (*Kalinine*).
- MENTHOL-ACÉTIQUE (Ac.). Prép., propr., éth. méthyl., déshydrat., **4**, 1079, 1080 (*Schellack*).
- MENTHONÉ. Prés. dans l'essence d'American penny royal, **4**, 175 (*Barrowcliff*). — Act. de la lumière, **4**, 649 (*Ciamician, Silber*). — Form. à part. du menthol par déshydrogénat. catalyt. sous pression, **4**, 846 (*Ipatiew*). — Cond. avec l'acétylemonop-Mg, **4**, 982 (*Iotsitch*). — Act. des éth. nitreux en prés. de $C^+H^+O^-Na$, **4**, 1005 (*Clarke, Lapworth, Wechsler*). — Infl. du solvant sur la vit. d'inversion de la *l*-menthone par les ac. et les alcalis, **4**, 1026 (*Tubandt*). — Cond. avec le bromacétate d'éthyle et Zn, **4**, 1079 (*Schellack*). — Cond. avec le bromure d'isopropylacétyle-Mg, **4**, 1543 (*Kalinine*). — Act. de P^+S^+ , **4**, 1565 (*Spéransky*).
- m-MENTHONÉ. Voy. CYCLOHEXANONE (ISOPROPYL-6-MÉTHYL-2).
- MENTHONÉ (ISO-). Prés. dans l'essence d'American penny royal, **4**, 175 (*Barrowcliff*).
- MENTHONÉ (THIO-). Form. par act. de P^+S^+ sur la menthone. Propr., **4**, 1565 (*Spéransky*).
- MENTHYLACÉTIQUE (Ac.). Prép., propr., amide, dér. bromé-3, **4**, 1080 (*Schellack*).
- MENTHYLAMINE. Déc. du nitrite, **4**, 1080 (*Wallach*).
- MENTHYLE. Cond. de l'isocyanate avec div. ac. aminés, **3**, 567 (*Vallée*).
- MERCURE. Mécanisme de l'act. de PH^+ sur les sels halogénés mercuriques, **3**, 185 (*Lemoult*). — Iodomercurates de Fe, Co, Al, **3**, 220 (*Duboin*). — Prép. et propr. de $NHg^+Cl.H^+O^-$, **3**, 408 (*Gaudechon*). — Act. de l'hydrate sur l'électrol. de KCl, **3**, 539, 540 (*Brochet*). — Heptylate, **3**, 560 (*Bornwater*). — Comb. de HgO avec l'antipyrine, **3**, 562 (*Eury*). — Données thermochimiques relatives à $(NHg^+Cl)^+H^+O^-$, $(NHg^+Cl)^+2F^-$, $NHg^+Cl.NH^+Cl$ et $NHg^+Cl.3NH^+Cl$, **3**, 523, 524 (*Gaudechon*). — Act. de PH^+ sur $HgCl^+$ et $HgBr^+$. Prép. de PH^+Cl^+ et $P^+Hg^+Br^+$, **3**, 523 (*Lemoult*). — Act. des sels sur la latine, **3**, 744 (*Lumière, Seyewitz*). — Dissoc. par l'eau des chlorures doubles de dimercurammonium d'ammonium, **3**, 1004. — Chlorures de dimercurammonium ammoniacaux, **3**, 1103 (*Gaudechon*). — Dos. de la vap. dans l'air, **3**, 1104 (*Mannière*). — Iodomercurates de Th. e. Al, **3**, 1177 (*Duboin*). — Act. dans la sulfonat., **4**, 15 (*Dimroth, Schmaedel*). — Rech. de $HgCl^+$ dans les explosifs, **4**, 58 (*Hargrave, Rowe*). — Sulfocyanates complexes de Hg et Co ou Ni, **4**, 92, 93 (*Grat*). — Solub. de $HgCl^+$ dans div. solvants et mél. de solvants, **4**, 177 (*Dukelski*). — Chromate double de K mercureux, **4**, 206 (*Gröger*). — Comb. de $HgCl^+$ avec le glycolate mercurique et div. sels mercuriques org., **4**, 229 (*Donk*). — Des sels mercurieux par MnO^+K , **4**, 284 (*Randall*). — Act. de Br et I sur les sol. de $HgCl^+$, **4**, 294 (*Schuyten*). — Sels de mercurammonium, **4**, 298 (*Franklin*). — Amalgames de K, Na, Ba, Sr, **4**, 298 (*Smith, Withrow*). — Dos. par reduct. l'état de Hg^+Cl^+ en prés. de As, Sb, Cd, Bi, **4**, 336 (*Kolb, Feldhofen*). — Equil. entre les amalgames d'Ag et les sol. de nitrates d'Ag et Hg, **4**, 392 (*Reinders*). — Tens. de vap., **4**, 400 (*v. Juptner*). — Ebulliosc. de div. sels dans la pyridine, **4**, 401 (*Walden, Centnerszwer*). — Act. sur Ar à haute temp., **4**, 417 (*Cooke*). — Solub. des sels dans HCl, HBr, HI, H^+S liq., **4**, 420 (*Mc Intosh, Archibald*). — Amalgames d'Am, **4**, 426, 427 (*Phail-Smith*). — **4**, 426 (*Travers*); **4**, 427 (*Coeke*). — Sol. de $HgCl^+$ dans l'acétate d'éthyle et l'acétone, **4**, 430 (*Aten*). — Prép. de $HgNHgBr$, **4**, 471 (*Fitzgerald*). — Constit. de l'amalgame d'Am, **4**, 471, 472 (*Mc Phail*). — Sel tripl. des ac. SO^+H^+ , HI et IO^+H , **4**, 473 (*Brucker*). — Minerais div., **4**, 571 (*Hillebrand, Schaller*). — Emploi comme cathode dans les anal. électrolyt., **4**, 731 (*Mc Cutcheon, Lukens, Smith*); (*Mc Cutcheon, Smith*). — Act. des amalgames de métaux alcalins et alcalino-terreux sur les sol. salines de ces métaux, déplacement réversible, **4**, 731 (*Phail-Smith*). — Distillat. du sel

- fore dans le vide cathodique, 4, 768 (*Damm, Kraft*). — Cryosc. de Hg^2Cl^2 , Cu^2Cl^2 , $TiCl^3$ dans Hg^2Cl^2 ; de Hg^2Br^2 et $HgBr^2$ dans $HgBr^2$; de Hg^2I^2 dans HgI^2 , 4, 771 (*Beckmann*). — Sensibilité de div. réactions, 4, 831 (*Emich*). — Comb. mercuriques des nitrotoluenes, 4, 857 (*Reissert*). — HgS colloïd., 4, 885 (*Lottermoser*). — Prép. et propr. de l'hypozotite mercurieux, 4, 900 (*Ray*). — Dos. iodom., 4, 955 (*Rupp*). — Decomp. de l'hypozotite mercurieux. constit., 4, 972 (*Ray, Ganguili*). — Act. du nitrate sur div. oxydes, 979 (*Biltz, Zimmermann*). — Dissoc. du nitrite mercurieux. Nitrites doubles mercuriques de K, Na, Li et Ag, 4, 1038, 1039 (*Ray*). — Amalgames des métaux alcalins, 4, 1116 (*Phail-Smith*). — Dens. de vap., 4, 1172 (*Wartenberg*). — Chromate pyridique, 4, 1184 (*Briggs*). — Composés des sels avec les amines, 4, 1189 (*Tchougaeff*). — Polarizat. galvanique d'une cathode mercurielle, 4, 1295 (*Lewis, Jackson*). — Propr. de $NaKHg^2$ et de $NaCdHg$, 4, 1308 (*Janecke*). — Infl. de Hg colloïd. sur la sécrétion gastrique, 4, 1376 (*Feigl, Rolletti*). — Infl. de Hg colloïd. sur l'act. de la pepsine sur l'édénine, 4, 1377 (*Pincussohn*). — Act. de $HgCl^2$ et KOH sur la teinture de gayac, 4, 1456 (*Carlson*). — Constit. de l'oxycyanure, 4, 1608 (*Rupp; Pieverling*). — Propr. des sol. de l'oxycyanure, 4, 1609 (*Holdermann*). — Act. du réact. de Nessler sur div. comp. hydroxylés, 4, 1653 (*Rosenthaler*). — Essai des prép. officinales à base de Hg , 4, 1657 (*Rupp*).
- MERCURE-BUTYLE.** Prép. de l'iodure, 4, 1652 (*Tafel*).
- MERCURE-DIBUTYLE-SEC.** Form. par l'électrol. de l'acétone avec cathode de Hg , propr., 4, 1651, 1652 (*Tafel*).
- MERCURE-ÉTHYLE.** Form. du dér. chloré par act. du fulminate de Hg et HCl , 4, 120 (*Grigorovitch*).
- MERCURE-PHÉNYLE.** Cond. avec le dichlorure de l'iodo-4-nitro-3-benzène, 4, 859 (*Willyerodt, Wikander*).
- MÉROQUINÈNE.** Prép. du nitrile à part. de l'isonitrosocinchotoxine, propr., dér., 4, 725. — Form. par oxydat. de la cinchoninone et à part. de l'oximinovinylquinuclidine, 4, 1277, 1278, 1279 (*Rabe*).
- MÉROQUINÈNE (n-ÉTHYL-).** Prép. à part. de l'éthylcinchotoxine, dér., nitrile corresp., 4, 725 (*Rabe*).
- MÉROQUINÈNE (HOMO-) (n-MÉTHYL-).** Form. par transposit. de l'oxime de la méthyleinchotoxine, 4, 1256 (*Koenigs*).
- MÉROQUINÈNE (n-MÉTHYL-).** Prép. à part. de la méthyleinchotoxine; propr., dér., nitrile corresp., 4, 724 (*Rabe*).
- MÉSACONIQUE (Ac.).** Éthérificat. Prép., propr. et dér. des éth. α et β monoéthyl. et α et β -monoéthyl., 4, 1048 (*Haas, Siplein*). — Amides, anilides et p-toluides de l'ac. et des éth. α et β -monométhyl. et α et β -monoéthyl., 4, 1048, 1049 (*Druggan, Haas, Siplein*). — Act. de l'aniline et de la p-toluidine sur le chlorure, 4, 1049 (*Scharfenberg, Siplein*). — Constit. du sel ac. d'Ag, 4, 1049 (*Siplein*).
- MÉSIDIÈNE.** Act. de l'ac. de Caro sur le dér. n-diméthylé. Propr. du dér. acétyle-n-méthylé, 4, 305 (*Bamberger, Rudolf*).
- MÉSITOL (Bromo-) (Di-).** Prép., propr., 4, 1055 (*Fries, Kann*). — (Bromo-) (Tétra-). Prép., propr., act. de Br, 4, 1508 (*Auwers*).
- MÉSITYLCÉTO-OXALIQUE (BENZÈNE-AZO-) (Eth.).** Prép. et propr. du dér. p-nitré, 4, 668 (*Dimroth*).
- MÉSITYLE (Bromure).** Prép. du dér. bromo-2,4-oxy-6, propr., saponif., réduct., transf. en quinone, 4, 1055 (*Fries, Kann*).
- MÉSITYLE (Chlorure).** Prép. du dér. oxy-2. Transf. en xylométhylène-quinone, 4, 1056 (*Fries, Kann*).
- MÉSITYLE (Oxyde).** Prép. par act. de $CaCl^2$ sur l'acétone, 3, 804, 829 (*Bodroux, Taboury*). — Form. par catal. de l'acétone, 3, 825 (*Sendereus*). — Cond. avec l'éthylamine, 4, 107 (*Kohn, Morgenstern*). — Cond. avec la diméthylamine, 4, 109 (*Kohn, Schlegel*). — Cond. avec C^2H^5MgBr , 4, 1144 (*Kohler*). — Cond. avec $IMgC \equiv CMgI$, 4, 1204 (*Iotsitch*).
- MÉSITYLENE.** Cond. avec le chlorure de cinnamyle et $AlCl^3$, 4, 1146 (*Kohler*).
- MÉSITYLENE (ACÉTYL-) (BENZYLIDÈNE-).** Prép., propr., dibromure, cond. avec C^2H^5MgBr , 4, 1146 (*Kohler*).
- MÉSITYLENE (PHÉNYLBENZYLIDÈNE-).** Act. de C^2H^5MgBr , 4, 1147 (*Kohler*).
- MÉSITYLENE (PHÉNYLPROPIONYL-) (Di-).** Form. par cond. du benzylidène-acétyl-mésitylène avec C^2H^5MgBr . Propr. bromé, 4, 1147 (*Kohler*).
- MÉSITYLIQUE (Bromo-2,4-oxy-6-) (Alc.).** Prép., propr., éth. méthyl., dér. acétylés. Act. de NO^2Na , 4, 1055, 1056 (*Fries, Kann*). — (Oxy-2-) (Alc.). Act. de Br, de

- NaOH, de NO^2H , 4, 1055, 1056 (*Fries, Kann*).
- MÉSOMALIQUE (Ac.). Form. de l'éth. à part. de l'anb. oxaléthylque, 3, 799 (*Mol*). — Cond. des éth. avec les phénols, les amines et les carbures arom., 3, 803 (*Guyot*). — Act. de l'eau et des alcalis, 4, 1126 (*Denis*). — Cond. de la p-tolylhydrazone de l'éth. méthyl. acide avec l'hydrazine et cond. de l'hydrazide formée et de la dihydrazide avec l'éth. diacétylsuccinique, 4, 1514 (*Bulow, Weidlich*). — Form. de l'éth. par réduct. de l'éth. oxalique, 4, 1606 (*Traube*).
- MÉTALLOÏDES. Forme métallique des métalloïdes, 4, 289 (*Fordis*).
- MÉTALLURGIE. Traitement thermique du métal Muntz, 4, 840, 1460 (*Bengough, Hudson*).
- MÉTHANE. Rech. et dos., 3, 223 (*Gréhan*). — Form. par catal. de l'alc. méthyl. par la braise, 3, 937 (*Lemoine*). — Solub. dans SO^2H^2 conc. et dilué, 4, 397 (*Christoff*). — Limites d'explosion dans l'air, 4, 562 (*Teclu*). — Déc. par Al, 4, 601 (*Kusnetzow*). — Form. à part. de l'iode de méthyle, 4, 981 (*Kahan*). — Act. de l'effluve, 4, 1118 (*Lœb*). — Form. à part. de l'ac. urushique, 4, 1509 (*Majima, Cho*).
- (Bromo-nitro-). Act. de KCN, 4, 119 (*Steinkopf, Bohrmann*).
- (Chloro-nitro-). (Tri-). Act. sur le benzène en prés. de AlCl_3 , 3, 726, 727 (*Bœdtker*).
- (Diazo-). Applic. à la transf. des ald. en cétones, 4, 110 (*Schlottenbeck*). — Act. sur l'isonitrosocamphre, 4, 870 (*Forster, Holmes*).
- (Diazo-amino-). Prép. par cond. de MgICH_2 avec la méthylazide. Propr., sels cuivreux, argentique, 4, 302 (*Dimroth*).
- (Nitro-). Prép., 4, 301. — Coeff. de frottement interne, solub. de $(\text{C}^2\text{H}^5)_3\text{NI}$ et conduct. électr. des sol., 4, 403, 405. — C^2 ébulliosc., applic. à l'ébulliosc. de $(\text{C}^2\text{H}^5)_3\text{NI}$, 4, 405 (*Walden*).
- (Nitro-). (Di-). Color. des sels, 4, 83 (*Hantzsch*).
- MÉTHANE-SULFONIQUE (Ac.). Form. par oxydat. de la méthylpseudothiopyrrolidone, 4, 1237 (*Tafel, Lavaczek*).
- MÉTHANE-TRICARBONIQUE (Eth.). Transf. en C^2O^2 , 4, 432 (*Diels, Meyerheim*).
- MÉTHAZONIQUE (Ac.). Prép. du sel de Na; cond. avec la phénylhydrazine, la p-chloraniline, 4, 1489, 1490 (*Meister*).
- MÉTHENYLCARBOHYDRAZINE. Constit., 4, 949 (*Stollé*).
- MÉTHRONIQUE (Ac.). Bromurat.; dér. tétrabromés de l'ac. et de l'éth., 4, 873. — Constit., 4, 1009 (*Trepplhoff*).
- MÉTHYLAMINE. Transf. en isosulfonate de méthyle, 3, 643 (*Delépine*). — Act. sur les dichloro et dibromo-3,5-trinitro-2,4,6-anisol et sur le trinitro-phénétol, 3, 797 (*Blankens*). — Cond. avec la butylidène-acéto-4, 104. — Cond. avec la benzylidène-acéto-4, 105 (*Kohn*). — Cond. avec l'isovalérylidène-acéto-4, 106 (*Kohn, Giacomini*). — Cond. avec l'ald. benzoïque et l'éther acétone-dicarbonique, 4, 186, 187, 1434 (*Petrenko-Kritschenko, Lewin*). — Act. sur la δ -chlorovalerylactone, 4, 230 (*Leuchs, Splettesser*). — Form. à part. de diazoaminométhane, 4, 302 (*Diarmid*). — Form. par act. de NH_4OH et HCl sur CH_3O^2 , 4, 453 (*Lapworth*). — Act. sur les anthraniles subst., 4, 520 (*Bogert, Sell*). — Act. δ -HI, 4, 559 (*Goldschmiedt*). — Conduct. des sol. de div. comp., 4, 64 (*Franklin, Gibbs*). — Pouva. red. des sol. de div. subst., 4, 65 (*Sherry*). — Cond. avec le nitro-phénylglycolique, 4, 717 (*Gabriel*). — Act. sur les sels de Cu, Ag, Pt, 4, 856 (*Tchougæet*). — Prés. dans les eaux naturelles, 4, 1019 (*Charitchkoff*). — Infl. sur les propr. de la levure, 4, 1529 (*Pringsheim*). — Oxydat. par PbO^2 ou PtCl_4 , 4, 1552. — Act. sur le réact. de Nessler, 4, 1553 (*Charitchkoff*). — Comb. du chlorure avec BiCl_3 , 4, 1613 (*Vanino, Hartung*).
- MÉTHYLAMINE (Di-). Cond. avec l'ac. méthoxy-4-phényl- α -isopropylque iodé, 3, 221. — Cond. avec l'iodhydride de l'estragol, 3, 321 (*Dauterive*). — Cond. avec l'oxyde de molybde, 4, 109 (*Kohn, Schlegel*). — Act. sur les sels de Cu, Ag, Pt, 4, 856 (*Tchougæet*). — Infl. sur les propr. de la levure, 4, 1529 (*Pringsheim*). — Act. sur le réact. de Nessler. — Prés. dans les eaux météoriques, 4, 1553. — Réact. color. avec l'acide et le nitroprussiate de Na, 4, 1552 (*Charitchkoff*).
- MÉTHYLAMINE (Tri-). Cond. avec le pseudobromure du tétrachloropropène, 4, 675 (*Zincke, Hunke*). — Act. sur les sels de Cu, Ag, Pt, 4, 856 (*Tchougæet*). — Infl. du chlorure sur la vitesse d'inversion de la menthone, 4, 1027 (*Tubandt*).
- MÉTHYLAMMONIUM (TÉTRA-). Prép. à partir du cyanure de platine et du méthylammonium, 4, 158 (*Müllbauer*). — Cond. avec CS_2 et l'uriline. Propr. du phényldithiocarbamate, 4, 162 (*Losanitsch*).
- MÉTHYLARSINE (Tri-). Iodométhyl

du sulfure, **4**, 1406 (*Hantzsch, Hibbert*).

ÉTHYLAZIDE. Prép., cond. avec MgICH_3 , **4**, 302 (*Dimroth*).

ÉTHYLÉTÈNE (Di). Prép., polym., act. des bases tert., **4**, 259 (*Staudinger, Klever*).

ÉTHYLCTANAMIDE. Prép., **4**, 778 (*Mc Kee*).

ÉTHYLCTANAMIDE (Di). Prép., propr., **4**, 778 (*Mc Kee*).

ÉTHYLDITHIOCARBAMIQUE (Di) (Ac.). Prép. et propr. des sels de Na et Co, **3**, 643, 650, 651 (*Delépine*).

ÉTHYLE (Borate). Prép., **3**, 1123 (*Pictet, Karl*). — Coeff. de frottement interne des sol., solub. de $(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{NI}$ et cond. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*).

ÉTHYLE (Bromure). Prép., **4**, 1148 (*Norris*).

ÉTHYLE (Chlorure). Act. sur le naphthalène en prés. de AlCl_3 , **4**, 163 (*Homér*). — Absorpt. par C, **4**, 193 (*Vaubel*). — Prép., **4**, 1148 (*Norris*).

ÉTHYLE (Iodure). Pt de f., **4**, 290 (*Guttmann*). — Tens. de vap. et solub. dans l'eau, **4**, 396 (*Rex*). — Solub. de l'iodométhylate de pyridine dans la pyridine et dans CH_3I , **4**, 456 (*Aten*). — Act. de la chaleur seule ou en prés. de Zn ou BaO^2 , **4**, 981 (*Kahan*). — Act. sur les ammoniums quaternaires contenant des radicaux alcool. div., **4**, 1051 (*Jones, Hill*). — Prép., **4**, 1148 (*Norris*). — Act. sur les phosphites de méthyle, d'éthyle, de phényle, **4**, 1176, 1177 (*Arboussof*).

ÉTHYLE (Oxyde). Cond. du dér. bromé avec le magnésien du bromo-1-méthoxy-6-hexane, **3**, 44 (*Dionneau*). — Cond. du dér. chloré avec le bromure d'isobutyle-Mg et du dér. bromé avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$, **3**, 257 (*Ilamomet*). — Act. de SO^2 sur le dér. chloré, **4**, 851 (*Houben, Arnold*). — Variat. de la dens. de vap. du chloré, **4**, 1294 (*Brill*).

ÉTHYLE (Phosphite). Prép. et propr. du triéthyl, **4**, 849. — Comb. avec CuCl , CuBr , CuI , propr., **4**, 973. — Act. de CH_3I , **4**, 1176 (*Arboussof*).

ÉTHYLE (Silicate). Chal. spécif. et chal. de vaporisat., **4**, 1310 (*Kahlenberg, Koenig*).

ÉTHYLE (Sulfate). Vit. de saponificat. en prés. d'eau et d'ac. ét.; act. de HCl , **4**, 2 (*Kremann*). — Coeff. de frottement interne; solub. de $(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{NI}$ et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Prép. et propr. du sulfate de chlorométhyle, **4**, 851 (*Houben, Arnold*).

MÉTHYLE (Sulfure). Coeff. de frottement interne; solub. de $(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{NI}$ et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Prép. et propr. du dibromure, dissoc. en sol. aq., **4**, 1406 (*Hantzsch, Hibbert*).

MÉTHYLÈNE (Bromure). Tens. de vap. et solub. dans H^2O , **4**, 396 (*Rex*).

MÉTHYLÈNE (Chlorure). Act. sur le toluène et AlCl_3 , **3**, 1050 (*Lavaux*). — Cond. avec le pyrrol potassé, **4**, 278 (*Pictet, Rilliet*). — Tens. de vap. et solub. dans l'eau, **4**, 396 (*Rex*). — Cond. avec l'éth. malonique sodé, **4**, 435 (*Tutin*). — Cond. avec div. xylylamine, **4**, 1011 (*Senier, Compton*). — Cond. avec div. naphtylamine, **4**, 1012 (*Senier, Austin*).

MÉTHYLÈNE (Iodure). Cond. avec l'éth. éthylmalonique sodé, **4**, 265 (*Ketz, Zörnig*).

MÉTHYLÈNE-GLYCOL. Form. de l'éth. phénylméthylque par cond. de C^2HO avec le phénol, **4**, 490 (*Breslau, Pictet*).

MÉTHYLHYDRAZINE (Di-1.4). Prép. et propr. du sulphydrate, **4**, 1401 (*Peters*).

MÉTHYLIQUE (Alc.). Solub. de div. copals, **3**, 459 (*Coffignier*). — Doub. catalyt. en prés. de braise, **3**, 851, 937 (*Lemoine*). — Prép. du borate par act. de l'anh. mixte borique, **3**, 1123 (*Pictet, Karl*). — Prés. de l'isobutyrate dans l'essence de térébenthine finlandaise, **4**, 63 (*Aschan*). — Solub. de HgCl^2 dans les mél. de CH^3OH avec CHCl^3 , CCl^4 , $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}^2$, **4**, 157 (*Dukelski*). — Prés. dans l'essence d'eucalyptus, **4**, 177 (*Smith*). — Solub. des comb. de MgBr^2 et MgI^2 avec CH^3OH , **4**, 190. — Comb. de MgBr^2 et MgI^2 avec l'acétate et le benzoate, propr., **4**, 191, 192 (*Menschutkine*). — Pt de f. — Pt de f. de l'acétate, **4**, 299 (*Guttmann*). — Act. des vap. sur la levure pressée, **4**, 376 (*Herzog, Hærtel*). — Temp. critique des mél. avec l'alc. éthyl., **4**, 400 (*Centnerszwer, Zoppi*). — Coeff. de frottement interne; solub. de $(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{NI}$ et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405. — C^o ébulliosc., applic. à l'ébulliosc. de $(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{NI}$, **4**, 405 (*Walden*). — Conduct. des sol. de HBr , **4**, 469 (*Archibald*). — Form. par act. de la lumière sur la sol. aq. d'ac. lévulique, **4**, 649 (*Ciamician, Silber*). — Cond. avec le diméthyl-2.4-quinol en prés. de SO^2H^2 , **4**, 681 (*Bamharger, Freij*). — Solub. de KCl , KBr , KI dans les mél. avec l'eau. C^o physiques des sol., **4**, 739 (*Herz, Anders*). — Viscosité. Viscosité des

mél. avec l'eau, l'alc., l'acétone. Viscosité et conduct. de LiBr et CoCl² dans ces mél., 4, 743 (Jones, Master). — Vit. des ions de NO³Ag. Cond. des sol. de NO³Ag dans les mél. avec l'acétone, 4, 745, 746 (Jones, Rouiller). — Spectre d'absorpt. des sol. de CuCl², CuBr², CoCl², 4, 752 (Jones, Uhler). — Prod. d'add. avec la tétrabromo-o-quinone. Propr., constit., isom., 4, 785. — Act. sur la tétrachloro-o-quinone, 4, 786 (Jackson, Mc Laurin). — Act. de CH³ONa sur PCl³, 4, 849 (Arboussof). — Oxydat. par l'air en lumière ultra-violette, 4, 965 (Thiele). — Act. du méthylate d'Al sur CH³O. Form. de formiate de méthyle, 4, 983 (Tichtchenko). — C^o d'alcoolyse, 4, 1027 (Tabandt). — Infl. sur l'énolisé. de l'éth. acétylacétique, 4, 1043 (Stobbe). — Chaleur de form. de la comb. avec HBr, 4, 1109 (Mc Intosh). — Act. des hydracides, 4, 1148 (Vorris). — Conduct. de div. sels dans les mél. d'alc. méthyl. avec H²O, l'acétone, etc., 4, 1283, 1290 (Jones). — Diméthoxyferri-formiate et diméthoxyferriacétate, 4, 1402 (Hofmann, Bugge).

MÉTHYLMERCAPTAN. Form. par déc. de la viande, 4, 735 (Winton, Bailey).

MÉTHYLNITROLIQUE (Ac.). Act. de l'eau, form. d'ac. fulminique, 4, 578 (Wieland).

MÉTHYLPHOSPHINIQUE (Ac.). Form. de l'éth. diméthyl. par act. de CH³I sur le phosphite triméthyl., de l'éth. diéthyl. par act. de CH³I sur le phosphite triéthyl. et de l'éth. diphenyl. par act. de CH³I sur le phosphite triphényl., 4, 1176, 1177 (Arboussof).

MÉTHYLSIBINE (Tri-). Disulfocyanate; comb. avec CNI; sulfure, 4, 1406 (Hantzsch, Hibbert).

MÉTHYLSULFINE (Tri-). Hydrate de l'hydrate, 4, 909 (Crichton).

MÉTHYLSULFURIQUE (Ac.). Applic. au fractionnement des terres yttriques, 4, 836 (James).

MÉTHYLTRIAZÈNE (Di-). Voy. MÉTHANE (Diazo-amino-).

MICROMÉRITOL. Prés. dans le micromeria chamissonis. Propr., dér., 4, 1153 (Power, Salway).

MICROMÉROL. Prés. dans le micromeria chamissonis. Propr., dér., 4, 1153 (Power, Salway).

MIEL. Teneur en mat. minérales, 4, 340, 907 (Utz); 4, 907 (Schwarz).

MINÉRALOGIE. Patronite (Sulfure de Va), 4, 369 (Hillebrand). — Mine-

rais div. de Hg, 4, 371 (Hillebrand, Schaller).

MINGINE. Extract. de l'urine; chloraurate, 4, 332 (Kutscher).

MOLYBDÈNE. Solub. du phosphomolybdate d'Am dans lessels ferriques, le nitrate d'Am, 3, 223 (Chesneau). — Siliciure, 3, 577 (Defacqz). — Act. de l'ac. phosphomolybdique sur la gélatine, 3, 744 (Lumière, Seyewetz). — Applic. du molybdate double d'Am et Ni au dos. de Ni et à sa sép. de Co, 3, 775, 776, 777 (Pozzi-Escot). — Catal. des alc. prim. par l'oxyde bleu, 3, 802 (Sabatier, Mailhe). — Sur le molybdate d'Am comme réact. de Ni, 3, 894 (Grossmann, Schuck). — Variat. de comp. du phosphomolybdate d'Am, 3, 1104 (Chesneau). — Sur la form. de complexes dans les sol. d'ac. molybdique, 4, 199 (Grossmann). — Hydrol. du sel d'Am, 4, 200 (Haumann, Rucker). — Act. de SO⁴H⁺ sur les molybdates de K et Am. Sulfomolybdates de K et Am, 4, 206, 207 (Weinland, Kuhl). — Cyanures complexes M⁺Mo(CN)⁶, de K, Zn, Cd, Ni, Co, Cu, Ag, Tl; dér. ammoniacaux des sels de Cu, Cd, Co, Ni, 4, 207, 208 (Rosenheim). — Radioact. du molybdate d'uranylo, 4, 289 (Wedekind); (v. Bartal). — Prép. et propr. de l'hexafluorure, de l'oxy-tetra et du dioxydifluorure, 4, 429 (Ruff, Eisner). — Sels des ac. chromico, aluminico, ferrico et manganosomolybdiques, 4, 473 (Hall). — Prép. et propr. du siliciure, 4, 473, 474 (Hœnigschmidt). — Dos. électrol. avec anode rotat., 4, 559 (Wherry, Smith). — Réact. colorée, 4, 609 (Bettel). — Applic. du phosphomolybdate au dos. de P²O⁵, 4, 727 (Jørgensen). — Act. de SiO² sur MoO³, 4, 758 (Gerstein). — Alliages Mo-Fe, 4, 1180 (Lautsch, Tammann). — Infl. des molybdates sur le pouv. rot. de l'ac. malonique. Molybdobimalates, molybdomalates, 4, 1298 (Grossmann, Potter). — Sulfocyanates complexes de Mo, NH³ et Zn, de Mo et éthylène-diamine, 4, 1303 (Sand, Maas). — Act. de NH³, 4, 1396 (Henderson, Galletly).

MONOTAL. Composit., 4, 1598 (Flury).

MORINDANOL. Prés. dans le morinda longiflora. Propr., 4, 1009 (Barrowcliff, Tutin).

MORINDANOL (Méthyl-). Prép., propr., 4, 1009 (Barrowcliff, Tutin).

MORPHIDE (Bromo-). Hydrol., 4, 1264 (Knorr, Horlein, Grimme).

MORPHIDE (Chloro-). Hydrol., 4, 946 (Lees).

- MORPHIDE** (α -Chloro-). Prépr., propr., hydrol., 4, 1275, 1276 (*Oppé*).
- MORPHIDE** (β -Chloro-). Prépr. à part. de la morphine. Propr., dér. sulfoné, iodométh., dér. acétylé, 4, 1270, 1271 (*Ach, Steinbock*). — Transf. en β -chlorocodide par méthylat., 4, 1271 (*Knorr*).
- MORPHIMÉTHINE** (CÉTODIHYDRO-) (MÉTHYL-). Constit., semicarb., oxime, 4, 529 (*Pschorr, Einbeck*). — Dér. acétylé, iodh., bromh., iodométh., oxime, 4, 539 (*Knorr, Horlein*).
- MORPHIMÉTHINE** (HYDRO-) (DI-) (α -MÉTHYL-). Dér. bromé, oxy-bromé et acétoxy-bromé, 4, 1258 (*Vongerichten, Hubner*). — Form. du dér. acétyldibromé par act. de Br sur l'acétyl- α -méthyl-morphiméthine. Propr., bromh., act. de l'anh. acétique; constit. — Act. de l'anh. acétique sur le dér. acétoxydibromé, 4, 1268, 1269, 1270 (*Vongerichten, Densdorff*).
- — — (β -MÉTHYL-). Dér. bromé, 4, 1258 (*Vongerichten, Hubner*).
- MORPHIMÉTHINE** (ISO-) (α -MÉTHYL-). Form. du bromh. du dér. acétylé à part. de l'acétyldibromo-dihydro- α -méthylmorphiméthine. Propr. iodh., 4, 1269, 1270 (*Vongerichten, Densdorff*).
- MORPHIMÉTHINE** (MÉTHYL-) (Oxy-). Voy. MORPHIMÉTHINE (CÉTODIHYDRO-) (MÉTHYL-).
- MORPHIMÉTHINE** (α -MÉTHYL-). Act. de la semicarb., de l'hydroxylamine, 4, 529 (*Pschorr, Einbeck*). — Act. de Br, 4, 1257, 1258 (*Vongerichten, Hubner*). — Act. de Br sur le dér. acétylé. Dér. bromé, iodométhylate, 4, 1267, 1269 (*Vongerichten, Densdorff*).
- MORPHIMÉTHINE** (β -MÉTHYL-). Act. de la semicarb., de l'hydroxylamine, 4, 529 (*Pschorr, Einbeck*). — Act. de Br, dér. bromé, 4, 1257, 1258 (*Vongerichten, Hubner*).
- MORPHIMÉTHINE** (γ -MÉTHYL-). Form. à part. de l'iodométh. de l'isocodéine. Propr., 4, 1276 (*Oppé*).
- MORPHIMÉTHINE** (ε -MÉTHYL-). Prépr. à part. de l'iodométh. de pseudocodéine. Propr., chlorh., iodométh., dér. acétylé, 4, 527 (*Knorr, Horlein*). — Form. à part. de l'iodométh. de pseudocodéine. Propr., dér., 4, 1276 (*Oppé*).
- MORPHIMÉTHINE** (ζ -MÉTHYL-). Form. à part. de l'iodométh. d'allopseudocodéine, 4, 1264 (*Knorr, Horlein, Grimme*).
- MORPHINE**. Réact. avec lessilicotungstate et tungstosilicate de K, 3, 107 (*Copaux*). — Comb. du chlorh. avec FeCl_3 , 4, 282 (*Cristensen*). — Infl. sur le pouv. diastasique du foie, 4, 368 (*Bang, Ljungdahl, Bohm*). — Constit., 4, 531 (*Pchorr*); 4, 539 (*Knorr, Horlein*). — Dos. à l'état de picrolonate, 4, 959 (*Mathes, Rammstedt*). — Constit., 4, 1259 (*Bucherer*); 4, 1259, 1260 (*Knorr, Horlein*). — Act. de HCl. Transf. en β -chloromorphide, 4, 1270 (*Ach, Steinbock*). — Constit. 4, 1273 (*Knorr*). — Dér. diacétylé et iodométh. corresp., 4, 1276 (*Oppé*). — Dos. colorim., 4, 1656 (*Mai, Rath*).
- MORPHINE** (APO-). Méthylat., transf. en ac. diméthoxy-3.4-phénanthrène-carb.-8, 4, 530, 532, 533 (*Pschorr, Einbeck, Spangenberg*). — Constit., 4, 539 (*Pschorr*). — Benzoylat., oxydat. du dér. tribenzoylé, 4, 531, 532 (*Pschorr, Spangenberg*). — Form. à part. de la morphine, 4, 1260 (*Knorr, Horlein*). — Form. à part. du β -chloromorphide, 4, 1270 (*Ach, Steinbock*).
- MORPHINE** (α -ISO-). Prépr. par hydrol. de l' α -chloromorphide. Propr., méthylat., 4, 1275, 1276 (*Oppé*).
- MORPHINE** (β -ISO-). Méthylat., 4, 947 (*Lees*). — Form. par hydrol. de l' α -chloromorphide, 4, 1275, 1276 (*Oppé*).
- MORPHINE** (γ -ISO-). Form. à part. du chloromorphide. Iodométh., constit., 4, 1263 (*Knorr, Horlein, Grimme*). — Ident. avec la néoisomorphine, 4, 1271 (*Knorr*). — Prépr. par hydrol. de l' α -chloromorphide. Propr., chlorh., bromh., iodométh., dér., acétylé. Méthylat., 4, 1275, 1276 (*Oppé*).
- MORPHINE** (NÉO-ISO-). Prépr. à part. du chloromorphide. Propr., chlorh., iodométh., 4, 946 (*Lees*). — Ident. avec la γ -isomorphine, 4, 1271 (*Knorr*).
- MORPHINE-QUINONE** (APO-). Form. du dér. tribenzoylé par oxydat. de la tribenzoylapo-morphine. Propr., dér., constit., dér. *n*-benzoylé, 4, 530, 532 (*Pschorr, Spangenberg*).
- MORPHOL** (MÉTHYL-) (DI-). Form. à part. de la méthyl-désoxycodéméthine, 4, 1267 (*Knorr, Waentig*).
- MORPHOL-CARBONIQUE** (MÉTHYL-) (DI-). Voy. PHÉNANTHRENE-CARBONIQUE-9 (Méthoxy-3.4-) (DI-).
- MORPHOLINE-AMMONIUM** (OXO-2-) (PHÉNYL-TRIMÉTHYL-4.4.6-ÉTHYL-6-). Prépr. du bromure par cond. du diméthylaminodiméthyléthylcarbinol avec l'éth. ou le chlorure phénylbromacétiques. Propr., act. de la chaleur. Act. des alcalis sur l'hydrate, 3, 406, 407 (*Fourneau*).

MORPHOLONE (PHÉNYL-3-ÉTHYL-6-DIMÉTHYL-4.6.). Prép., propr., picrate, chloraurate, **3**, 1145 (*Fourneau*).

MORPHOLONE-AMMONIUM (PHÉNYL-3-ÉTHYL-6-TRIMÉTHYL-4.4.6.). Prép., propr., bromure, hydrate, **3**, 1143, 1144 (*Fourneau*).

MORUE (Huile de foie). Réduct. des ac. gras, **4**, 988 (*Fokine*).

MUREXIDE. Historique, **4**, 1569 (*Smith*).

MUSCADE (ESSENCE DE). Constituants, **4**, 1096 (*Power, Salway*).

MUSCLE. Mode de fixat. de la créatine, **4**, 49 (*Urano*).

MYRCÈNE. Relat. avec l'ocimène, **4**, 172 (*Enklaar*).

MYRICIQUE (Alc.). Form. par hydrol. de la gomme laque, **4**, 60 (*Endemann*).

MYRISTIANE. Prés. dans l'essence de muscade, **4**, 1097 (*Power, Salway*).

MYRISTIQUE (Ac.). Prép. et propr. des β -myristo- α -distéarine, α -dimyristine, α -acéto- α -dimyristine, β -lauro- α -dimyristine, β -myristo- α -dilaourine, **4**, 227 (*Grün, Schacht*). — Prép. et propr. des α -myristo- α - β -distéarine, dimyristo- α -chlorhydrine, α - β -dimyristine, α -lauro- α - β -dimyristine α -myristo- α - β -dilaourine, **4**, 228 (*Grün, Theimer*). — C^{te} d'éthérif. par CH³OH, **4**, 853 (*Sudborough, Gittens*). — Prés. dans l'essence de muscade, **4**, 1097 (*Power, Salway*). — Extract. de l'huile de foie de morue, **4**, 1480 (*Bull*).

MYRTE (ESSENCE DE). Extract. du myrténol. Constituants, **4**, 268, 269 (*Semmler, Bartelt*).

MYRTÉNAL. Prép. à part. du myrténol. Propr., oxime, **4**, 269 (*Semmler, Bartelt*).

MYRTÉNIQUE (Ac.). Prép. à part. de l'oxime du myrténal. Propr., éth. méthyl., nitrile, **4**, 269 (*Semmler, Bartelt*).

MYRTÉNIQUE (HYDRO-) (Di-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 269 (*Semmler, Bartelt*).

MYRTÉNOL. Prép., propr., phtalate ac., formiate, acétate, oxydat., constit., **4**, 268, 269 (*Semmler, Bartelt*).

MYRTÉYLE (Chlorure). Prép., propr., réduct., **4**, 269 (*Semmler, Bartelt*).

MYRTÉYLE-ÉTHYLE (Oxyde). Prép., propr., **4**, 269 (*Semmler, Bartelt*).

N

NAPHTAGÈNE-QUINONE (Méthoxy-trioxy-). Prép., propr., **4**, 931 (*Bentley, Friedl, Weizmann*).

— (Oxy-1.5-) (Di-). Prép., propr. **4**, 931 (*Bentley, Friedl, Weizmann*).
— (Oxy-1.4.5-) (Tri-). Prép., propr., **4**, 930, 931 (*Bentley, Friedl, Weizmann*).

NAPHTALÈNE. Réact. color. avec vanilline, les ald. anisique, p- β -benzoïque, **3**, 1041 (*Fleig*). — Act. de l'anh. sulfonitrique, **3**, 1119 (*Pictet, Karl*). — Act. de AlBr³, AlCl³. Act. du nickel-carbonyl.

AlCl³, de CH³Cl et AlCl³, **4**, 1119 (*Homer*). — Cond. avec C⁶H⁵SO₂ et AlCl³, **4**, 263 (*Montagne*). — Hydrogénat. catalyt. en prés. de Ni, **4**, 267 (*Ipatiew*). — Tens. de vap. tens. de vap. des mél. avec le naphthol, **4**, 383 (*Porman, Davies*).

— Solub. dans CO² liq., **4**, 383 (*Buchner*). — Form. à part. du bromhydrate de cyclooctadiène, à part. du bromure d'o-xylène, **4**, 500 (*Willstätter, Veraguth*). — Les dans le gaz d'éclairage par le picrate, **4**, 618 (*Dickson Gair*).

— Relat. entre les propr. optique et la constit., **4**, 651 (*Brühl*). — Act. de l'ozone, **4**, 1385 (*Molnar*).

— Cond. avec le chlorure de benzyle et AlCl³, **4**, 1559 (*Bogousky*). — Constit., **4**, 1623, 1624 (*Kauffer*).

— (Azo-1.2-) (Amino-1.4.4-) (Tri-). Propr. du dér. dibenzoylé-4.4, **4**, 452 (*Morgan, Wootton*).

— (Bromo-1-). Act. de Mg, **4**, 1017 (*Spencer, Stokes*).

— (Chloro-2.3-) (Di-). Form. à part. de la naphtylène-dihydrazine-2, **4**, 1224 (*Franzen*).

— (Chloro-1.5-dioxy-2.6-) (Di-). Prép. à part. du dioxynaphtalène. Propr. act. de PbO², transf. en quinone, **4**, 868 (*Willstätter, Parnas*).

— (Diao-2-). Cond. avec la phényl-naphtylène-diamine-1.3, **4**, 1119 (*Lees, Thorpe*).

— (Nitro-1-). Act. de l'amalgame de Mg, **3**, 474 (*Chavassieu*).

— (Oxy-1.5-) (Di-). Cond. avec l'ac. phthalique, **4**, 930 (*Bentley, Friedl, Weizmann*).

— (Oxy-2.3-) (Di-). Transf. en naphtylène-dihydrazine-2.3, **4**, 1224 (*Franzen*).

— (Oxy-2.6-) (Di-). Cond. avec le diazobenzène, **4**, 36 (*Kehrman*). — Propr., éth. méthyl., transf. en naphthoquinone-2.6, **4**, 594 (*Willstätter, Parnas*).

NAPHTALÈNE (ACÉTYL-). Act. de lumière sur le dér. tétrachloré, **4**, 565 (*Stobbe*).

NAPHTALÈNE (BENZYL- (Di-). Propr., **4**, 1559 (*Bogousky*).

NAPHTALÈNE (O-CARBOXY-BENZOYL- (Di-). Prép. et propr. du dér. d'ac.

- droxylé-1.5 parcond. de l'anhr. phthalique avec le dioxynaphtalène-1.5, **4**, 980, 981 (*Bentley, Friedl, Weizmann*).
- NAPHTALÈNE (ETHYL-1-). Prép., **3**, 563 (*Darzens, Rost*).
- NAPHTALÈNE (ETHYL-2-). Prép., **3**, 563 (*Darzens, Rost*).
- NAPHTALÈNE (HYDRO-) (DÉCA-). Form. par hydrogénat. du naphthalène, propr., **4**, 267 (*Ipatiew*).
- NAPHTALÈNE (ISOBUTYL-1-). Prép., **3**, 563 (*Darzens, Rost*).
- NAPHTALÈNE (ISOBUTYL-2-). Prép., **3**, 563 (*Darzens, Rost*).
- NAPHTALÈNE (PHÉNYL-2-). Prép. du dér. azo-4-diaminé-1.3, propr., **4**, 449. — Propr. des dér. dioxy-1.3, aminé-3-hydroxylé-1 et aminé-1-hydroxylé-3, **4**, 450 (*Lees, Thorpe*).
- NAPHTALÈNE-AZO-BENZÈNE-4 (PHÉNYL-2-). Prép. du dér. diaminé-1.3 par cond. de la phényl-2-naphtylène-diamine-1.3 avec le diazobenzène. Propr., dér. acétylé-1. Dér. *p*-nitro-diaminé-1.3, propr., **4**, 449. — Prép. et propr. des dér. acétylaminé-3-aminé-1, *p*-nitro-acétylaminé-3-aminé-1, diméthylaminé-3-aminé-1.3 et *p*-nitrodiméthylaminé-1.3, **4**, 450 (*Lees, Thorpe*).
- NAPHTALÈNE-AZO- β -NAPHTOL. Propr. du dér. benzoylaminé-4, **4**, 452 (*Morgan, Wootton*).
- NAPHTALÈNE-AZO-1- β -NAPHTOL (PHÉNYL-2-). Prép. et propr. des dér. aminé-3 et acétylaminé-3 à part. de la phényl-2-naphtylène-diamine-1.3, **4**, 449 (*Lees, Thorpe*).
- NAPHTALÈNE-AZO- β -NAPHTOL (PHÉNYL-2-). Prép. du dér. aminé-1 par diazotat. de la phényl-2-naphtylène-diamine-1.3. Propr., **4**, 449 (*Lees, Thorpe*).
- NAPHTALÈNE-DICARBONIQUE-2.6 (Ac.). Propr. et saponificat. de l'éth. diméthyl. et du dinitrile. Mononitrile, diamide, dianilide, **4**, 1508, 1509 (*Kauffer, Thien*).
- NAPHTALÈNE-DICARBONIQUE-2.7 (Ac.). Etude de la saponificat. du dinitrile, **4**, 387 (*Kauffer*). — Propr. et saponificat. du dinitrile et de l'éth. diméthyl.; mononitrile, diamide, dianilide, **4**, 1508, 1509 (*Kauffer, Thien*).
- NAPHTALÈNE-DICARBONIQUE-2.3 (HYDRO-1.2.3.4) (TÉTRA-) (PHÉNYL-1-). (Ac.). Prép., propr., anh., **4**, 1625 (*Stobbe*).
- NAPHTALÈNE-DICARBONIQUE-2.3 (PHÉNYL-1-) (Ac.). Form. à part. de l'éth. phénylpropiolique; propr., sels, **4**, 1429 (*Pfeiffer, Möller*). — Transf. en ac. allochrysocétone-carb., **4**, 1431. — Form. de l'anhr. à part. du diphénylfugide; propr., sels de Na, de pipéridine; réduct., **4**, 1624, 1625 (*Stobbe*).
- NAPHTALÈNE-STÉAROSULFONIQUE (Ac.). Applic. à l'éthérificat. des ac. gras supérieurs, **4**, 476 (*Twitchell*).
- α -NAPHTALÈNE-SULFONIQUE (Ac.). Sels de La, Pr, Di, **4**, 218 (*Holmberg*). — (Nitro-5-) (Ac.). Sels de La, Pr, Di, **4**, 218 (*Holmberg*). — (Nitro-6-) (Ac.). Sels de La, Pr, Di, **4**, 218 (*Holmberg*). — (Nitro-7-) (Ac.). Sels de La, Pr, Di, **4**, 218 (*Holmberg*).
- β -NAPHTALÈNE-SULFONIQUE (Ac.). Dér. du tryptophane, **4**, 324 (*Abderhalden, Kempe*). — Dér. de la tétrahydro-éthyl-3-méthyl-6-pyridine, **4**, 1241 (*Königs*). — Dér. du *r*-tryptophane, **4**, 1326 (*Ellinger Flammann*). — Dér. de la glycyllalanine et du glycocolle, **4**, 1483 (*Fischer, Abderhalden*).
- (Oxy-4.8-) (Di-) (Ac.). Form. à part. de l'ac. dioxy-3.5-sulfo-7- β -naphthoïque, act. de SO^+NaNH^+ et NH^+ , **4**, 593, 594 (*Bucherer, Seyde*).
- α - β -NAPHTAZINE. Oxydat. des deux isom. sym. et asym., dér. diacétoxylé, **4**, 1160 (*Fischer, Schindler*). — Prép. et propr. des 2 isom. sym. et asym., **4**, 1160, 1161 (*Fischer, Strauss*).
- α - β -NAPHTAZINE (CÉTO-) (Di-). Form. des 2 isom. à part. des α - β -naph-tazines sym. et asym., propr., oxime; transf. en phénylnaphtoquinoxaline, **4**, 1160 (*Fischer, Schindler*).
- α - β -NAPHTAZINE (HYDRO-) (Di-). Dér. acétylé de l'isom. sym.; propr., **4**, 1161 (*Fischer, Strauss*).
- NAPHTAZOXIME (PHÉNO-). Prép., propr., dér.; transf. en phénonaphtazoxone, **4**, 1522 (*Kehrmann*).
- (MÉTHYL-3-). Prép., propr., dér., **4**, 1522 (*Kehrmann*).
- NAPHTAZOXONE (PHÉNO-). Form. du dér. aminé-3 à part. du colorant de Nietzi et Otto, dér. acétylé, **4**, 1520, 1521. — Form. à part. de la phénonaphtazoxime, **4**, 1523 (*Kehrmann*).
- NAPHTÈ. Opacité du naphte pour la lumière polarisée, **4**, 1540, 1541 (*Rakousine*). — Obtention du naphte actif par hydrogénat. de C^2H^+ , **4**, 1541 (*Charitchkoff*).
- NAPHTÈNE (CÉTODIHYDROTHIO-) (Di-). Prép. industr., **4**, 1471 (*Rosenberg*).
- NAPHTÈNE (THIO-). Prép. du dér. hydroxylé à part. de l'ac. carboxylé corresp.; propr., éth. méthyl., picrate, transf. en thioindigo, **4**, 824, 825. — Prép. et propr. du dér. α -aminé, **4**, 825. — Cond. du dér. dibromohydroxylé avec l'indoxyle, **4**,

- 1162 (*Friedlaender*). — Fabricat. industr. du dér. hydroxylé, oxydat., 4, 1470. — Fabricat. industr. du dér. aminé, 4, 1471 (*Rosenberg*).
- NAPHTÈNE-CARBONIQUE (THIO-) (Ac.). Prép. du dér. hydroxylé à part. de l'ac. *o*-carboxy-phénylthioacétique. Propr., éth. méthyl., 4, 824. — Prép. et propr. du dér. α -aminé, 4, 825 (*Friedlaender*). — Fabricat. industr., 4, 1470, 1471 (*Rosenberg*).
- NAPHTÈNES. Réact. qualit., 4, 1562 (*Charitehoff*).
- α -NAPHTÉNYLAMIDINE (PHÉNYL-) (Di-). Form. par cond. de la carbodiphénylimide avec α -C¹⁰H⁷MgBr. Propr., 4, 1321 (*Busch, Hobein*).
- α -NAPHTOÏQUE (Ac.). Éthérifcat. par HCl alcool., 4, 488 (*Kailan*).
- β -NAPHTOÏQUE (Ac.). Éthérif. par HCl alcool., 4, 488 (*Kailan*).
- (*Amino-1.4*) (Di-) (Ac.). Form. de l'éth. éthyl. par act. de SO³H² sur le γ -imino- α -cyano- γ -phénylbutyrate d'éthyle. Transf. en naphtylène-diamine-1.4, 4, 164, 165 (*Thorpe*).
- (*Amino-4-oxy-1*) (Ac.). Form. par réduct. à l'hydrosulfite de l'ac. benzène-azo-4- α -oxynaphtoïque, 4, 1225 (*Grandmougin*).
- (*Oxy-3*) (Ac.). Cond. avec div. dér. aminés arom. en prés. de SO³NaH. Act. de SO³NaH sur l'éth.; amide, propr., 4, 593 (*Bucherer, Seyde*).
- (*Oxy-3.5-sulfo-7*) (Di-) (Ac.). Cond. avec la *p*-toluidine en prés. de SO³NaH; act. de SO³NaH, 4, 593 (*Bucherer, Seyde*).
- α -NAPHTOÏQUE (*Oxy-2*) (Ald.). Prod. de cond. avec la phényl-3-isoxazolone-5, 3, 954 (*Wahl, Meyer*).
- β -NAPHTOÏQUE (Ald.). Form. à part. du naphthalène-1-indol-2-indigo, 4, 1163 (*Friedlaender*).
- (*Oxy-1*) (Ald.). Form. à part. du naphthalène-2-indol-2-indigo; dér. méthoxylé, 4, 1163 (*Friedlaender*).
- β -NAPHTOÏQUE (BENZÈNE-azo-4-) (Ac.). Propr. des dér. oxy-1, nitro-4', nitro-2', nitro-3', color. des sels, 4, 441 (*Howitt, Mitchell*). — Réduct. du dér. oxy-1 par l'hydrosulfite de Na, 4, 1225 (*Grandmougin*).
- β -NAPHTOÏQUE ((MÉTHYL-5-)) (Ac.). Form. du dér. diaminé-1.3 à part. de l'éth. β -imino- α -cyano-*o*-tolyl- γ -butyrique. Propr., éth. éthyl., 4, 927 (*Atkinson, Thorpe*).
- β -NAPHTOÏQUE (MÉTHYL-6-). (Ac.). Form. du dér. diaminé-1.3 à part. de l'éth. β -imino- α -cyano-*m*-tolyl- γ -butyrique. Propr., éth. éthyl., 4, 928, 929, 930 (*Atkinson, Thorpe*).
- β -NAPHTOÏQUE (MÉTHYL-7-) (Ac.). Prép. du dér. diaminé-1.3 à part. de l'éth. α -cyano- β -imino-*p*-tolyl- γ -butyrique, propr., éth. éthyl., 4, 930 (*Atkinson, Thorpe*).
- α -NAPHTOL. Hydrogénat. catal. cap. de NiO, 4, 267 (*Ipatiew*). — Cond. avec la ψ -cumidine et CH³I, 4, 6 (*Senier, Austin*). — Conduct. élect. des sol. dans HBr, 4, 469 (*Archibald*). — Cond. avec CH³O, 4, 469 (*Breslau, Pictet*). — Cond. avec div. ac. o-phthaliq. subst., 4, 95 (*Bentley, Friedl, Weissmann*). — Cond. avec l'*o*-stilbazol, 4, 945 (*Lowensohn*). — Cond. avec le chlorure d'isatine, 4, 1162 (*Friedlaender*). — Iodurat. en prés. de borax, 4, 1557 (*Orloff*).
- (*Amino-4*). Prép. et propr. d. dér. dinitro-2.4-benzylidénique, acétate, 4, 317 (*Sachs, Brunetti*).
- (*Amino-5*). Dér. dinitro-2.4-benzylidénique, 4, 317 (*Sachs, Brunetti*).
- (*Nitro-4*). Cond. avec l'*o*-diazostilbazol, 4, 945 (*Lowensohn*).
- (*Nitro*) (Di-). Act. de l'urea, 4, 597 (*Kym*).
- β -NAPHTOL. Form. du picrate en sol. aq. acide, 3, 884, 923 (*Sisley*). — Copul. avec la nitroso-benzylamine, 4, 123 (*Orloff*). — Hydrogénat. catalyt. en prés. de NiO, 4, 267 (*Ipatiew*). — Tens. de vap.; tens. de vap. des mél. avec le naphthalène, 4, 388 (*Perman, Davies*). — Cond. avec la ψ -cumidine et CH³I, 4, 468 (*Senier, Austin*). — Conduct. élect. des sol. dans HBr, 4, 469 (*Archibald*). — Copul. avec les diazo-2' et diazo-4'-méthyl-6- α -stilbazol, 4, 507 (*Ahrens, Luther*). — Cond. avec le chlorure de diazo-4'-phényl-1-méthyl-5-pyrazolone-3, 4, 719 (*Michaelis, Koclemann*). — Cond. avec l'*o*-carboxy-phénylphényl- β -triazone, 4, 789 (*Meyer*). — Cond. avec div. diazoïques, 4, 916 (*Orloff, Reed*). — Cond. avec l'éth. *m*-diazo-phényl- β -glutarique, 4, 935 (*Kortz*). — Copul. avec l'*o*-diazostilbazol, 4, 945 (*Lowensohn*). — Cond. avec la diazo-antipyrine, 4, 934 (*Wrede*). — Act. de PCl³, 4, 113 (*Autenrieth, Geyer*). — Cond. avec la quinone-dichlorimide, 4, 152 (*Kehrmann*). — Iodurat. en prés. de borax, 4, 1557 (*Orloff*).
- (*Amino-1*). Dér. dinitro-2.4-benzylidénique, 4, 317 (*Sachs, Brunetti*).
- (*Amino-3*). Prép. et propr. d. dér. dinitro-2.4-benzylidénique, benzoate, 4, 317 (*Sachs, Brunetti*).
- (*Amino-5*). Dér. dinitro-2.4-benzylidénique, 4, 317 (*Sachs, Brunetti*).
- (*Amino-7*). Prép. et propr. d. dér. dinitro-2.4-benzylidénique, ca

- méthyl., 4, 317 (*Sachs, Brunetti*).
 — (*Amino-8-*). Dér. dinitro-2,4-benzylidénique, 4, 317 (*Sachs, Brunetti*).
 — (*Amino-1,4-*) (*Di-*). Propr., chlorh., transf. en mat. color., 4, 553 (*Nietzki, Becker*).
 α-NAPHTOL (ACÉTYL-2-). Cond. avec l'ald. cuminique; propr. du dér. cuminylidénique, 4, 505. — Transf. des dér. anisylidénique et méthoxy-3-benzylidénique en méthoxy-4'-α-naphtoflavanone et méthoxy-3'-α-naphtoflavanone, 4, 1149, 1150 (*Kostanecski*).
 α-NAPHTOL (BENZÈNE-AZO-2-). Form. des dér. acétylé et benzoylé par act. des acetylphénylhydrazones corresp. sur l'α-naphtoquinone. Propr., 4, 688 (*Auwers*). — Constit. du prod. de cond. acétylé avec le tétraméthyl-diaminobenzhydrol, 4, 1149 (*Mœhlau*).
 β-NAPHTOL (BENZÈNE-AZO-). Prép. et propr. des dér. chloro-4'-dibromé-2', 6', dichloro-2,4-bromé-6, dichloro-2', 6'-oxy-6', chloré-2'-dibromé-4', 6', dichloré-2', 6'-bromé-4', tétrabromé, 4, 916 (*Oston, Reed*). — Form. des dér. p'-nitré et p'-nitré-*o'*-chloré par cond. du p-nitro-diazobenzène et du p-nitro-*o*-chlorodiazobenzène avec l'ac. β-naphtol-azo-benzène-sulfonique-4, 4, 1148 (*Lwoff*).
 β-NAPHTOL (DIPHÉNYL-4-AZO-). Prép. et propr. du dér. benzènesulfonaminé-4', dér. méthylé, 4, 927 (*Morgan, Hird*).
 α-NAPHTOL (HYDRO-) (DÉCA-). Form. par hydrogénat. catalyt. de l'α-naphtol, 4, 267 (*Ipatiew*).
 β-NAPHTOL (HYDRO-) (DÉCA-) Form. par hydrogénat. catalyt. du β-naphtol, 4, 267 (*Ipatiew*).
 β-NAPHTOL-AZO-BENZÈNE-SULFONIQUE-4 (Ac.). Cond. avec le p-nitro et le p-nitro-*o*-chloro-diazobenzène, 4, 1148, 1149 (*Lwoff*).
 α-NAPHTOL-AZO-4-BENZOÏQUE-3' (Ac.). Propr. du dér. nitré-4'; color. des sels, 4, 441 (*Hewitt, Mitchell*).
 β-NAPHTOL-DISULFONIQUE-3,6 (Ac.). Act. sur la gélatine, 3, 745 (*Lumière, Seyewetz*). — Copul. avec la nitrosobenzylène-imine, 4, 123 (*Orloff*). — Copul. avec le tétrazo-méthyl-6-*x*-stilbazol, 4, 506 (*Ahrnas, Luther*). — Form. du dér. aminé à part. du ponceau 2 G, du bordeaux S, du ponceau 2 R, 4, 1225 (*Grandmougin*).
 β-NAPHTOL-DISULFONIQUE-6,8 (Ac.). Act. sur la gélatine, 3, 745 (*Lumière, Seyewetz*). — Act. de la p-phénylène-diamine, de p-aminophénol, en prés. de SO²NaH, 4, 592 (*Bucherer, Seyde*). — Transf. en ac. p-oxy-*o*-toluïque, 4, 694 (*Zincke, Fischer*). — Copul. avec l'*o*-diazoy-stilbazol, 4, 945 (*Lewensohn*). — Form. du dér. aminé-4 à part. de l'orangé G, 4, 1225 (*Grandmougin*).
 α-NAPHTOL-SULFONIQUE (Ac.). Copul. avec l'*o*-diazoy-stilbazol, 4, 945 (*Lewensohn*).
 α-NAPHTOL-SULFONIQUE-3 (Amino-7-) (Ac.). Form. du dér. *n-p*-tolylé par cond. de la toluidine avec l'ac. dioxy-3,5-sulfo-8-β-naphtoïque en prés. de SO²NaH, 4, 593 (*Bucherer, Seyde*).
 α-NAPHTOL-SULFONIQUE-4 (Amino-2-) Form. à part. de l'azorubine, 4, 1225 (*Grandmougin*). — (*Amino-8-*) (Ac.) C^{ie} d'affinité, 4, 448 (*Veley*).
 β-NAPHTOL-SULFONIQUE-6 (Ac.). Act. sur la gélatine, 3, 745 (*Lumière, Seyewetz*). — Cond. avec la p-phénylène-diamine en prés. de SO²NaH, 4, 593 (*Bucherer, Seyde*). — (*Amino-1,4-*) (*Di-*) (Ac.). Transf. en ac. diaminonaphthoxazone-disulfonique, 4, 553 (*Nietzki, Becker*).
 NAPHTOL-SULFONIQUES (Ac.). C^{ie} d'affinité des dér. aminés, 4, 448 (*Veley*).
 α-NAPHTO-QUINHYDRONE. Form. par act. de la quinone sur l'hydro-α-naphtoquinone, 4, 165 (*Urban*).
 α-NAPHTOQUINONE. Cond. avec l'hydroquinone, 4, 165 (*Urban*). — Rech. et déterm., 4, 338 (*Boswell*). — Couleur des sol. de la dioxime et de son benzoate. Eth. benzyl. de la monoxime, 4, 291 (*Hantzsch, Glover*).
 β-NAPHTOQUINONE. Rech. et déterm., 4, 338 (*Boswell*). — Act. des acétyl et benzoylphénylhydrazines, 4, 688 (*Auwers*). — Form. du peroxyde de la dioxime à part. de la nitro-1-β-naphtylazoimide, 4, 1070 (*Forster, Fierz*). — Color. des dér. de la dioxime, 4, 1226 (*Hantzsch, Glover*). — (*Amino-4-*). Cond. avec l'*o*-aminophénol, l'*o*-amino-*m*-crésol, 4, 1521, 1522. — Cond. du dér. *n*-acétylé avec l'*o*-aminophénol, l'*o*-amino-*m*-crésol, 4, 1523 (*Kehrmann*). — (*Amino-6-*). Cond. du dér. acétylé avec l'*o*-aminophénol, 4, 37 (*Kehrmann*). — (*Chloro-5-oxy-6-*). Prép. et propr. de la phénylhydrazone et de la benzoylphénylhydrazone à part. de la dichloro-1,5-naphtoquinone-2,6, 4, 808 (*Willstaeter, Parnas*). — (*Oxy-6-*). Prép. à part. du dioxy-2,6-naphtalène. Propr., cond. avec l'*o*-amino-diphénylamine, 4, 36 (*Kehrmann*).

NAPHTOQUINONE-2.6. Prép. à part. du dioxy-2.6-naphtalène. Propr., 4, 594 — Prép. et propr. du dér. dichloré-1.5, quinhydrone. Cond. avec la benzoylphénylhydrazine, 4, 868 (*Willstaetter, Parnas*).

α -NAPHTOQUINONE (HYDRO-). Cond. avec la quinone, 4, 165 (*Urban*).

α -NAPHTO-STILBÈNE (Di-). Propr. du dér. diéthoxylé, isom., dér. tétraiodé, perbromé; perbromures de ces dér., propr., 4, 698, 699 (*Hantzsch, Dennstorf*).

β -NAPHTOYL-BENZÉOÏQUE-2' (Ac.). Cond. du dér. oxy-1 avec la résorcine, 4, 926 (*Friedl, Weizmann, Wyler*). — Prép. et propr. des dér. nitro-3'-oxy-1, nitro-4'-oxy-1 et diméthoxy-oxy-1, 4, 930, 931 (*Bentley, Friedl, Weizmann*).

α -NAPHTYLAMINE. Chal. de neutralisat. par l'ac. picrique en sol. benzénique. Picrate, 3, 1027 (*Vignon, Evieux*). — Act. sur l'ac. citradibromométhylsuccinique, α -naphtylimides corresp. et bromocitraconique, 4, 252 (*Fichter, Tschudin*). — Transf. en ac. naphtylrhodanique, 4, 261 (*Wagner*). — Cond. avec la dinitro-2.4-benzald., 4, 317 (*Sachs, Brunetti*). — Solub. dans CO² liq., 4, 398 (*Buchner*). — Prép. et propr. du dér. *n*-dibenzoylé, act. de SO²NaH, 4, 592 (*Bucherer, Seyde*). — Comb. avec le bis-diazoanil. de la dioxy-3.6-quinone, 4, 689 (*Henle*). — Dér. dinitro-3.5-benzoylé, 4, 788 (*Johnson, Meade*). — Cond. avec le dibromo-pentane-1.5, 4, 1218 (*Scholtz, Wassermann*). — Act. de l'ozone, 4, 1386 (*Molinari*).

— (DIAZO-3-). Dér. benzoylé: propr., sels div., cyanure, 4, 451, 452 (*Morgan, Wootton*).

— (Oxy-2.6-) (Di-). Prép., transf. en oxy-6- β -naphtoquinone, 4, 36 (*Kehrmann*).

β -NAPHTYLAMINE. Chal. de neutralisat. par l'ac-picrique en sol. benzénique. Picrate, 3, 1027 (*Vignon, Evieux*). — Réact. color., 4, 61 (*Cromer*). — Cond. du dér. formylé avec CH³O, 4, 127 (*Orlof*). — Cond. du dér. thioacétylé avec l'oxalate d'éthyle et C⁶H⁵ONa, 4, 137 (*Ruhemann*). — Act. sur l'ac. citradibromo-méthylsuccinique. Naphtylimides corresp. et bromocitraconique et β -naphtylaminocitraconique. Propr., 4, 252 (*Fichter, Tschudin*). — Transf. en en ac. naphtylrhodanique, 4, 261 (*Wagner*). — Cond. avec la dinitro-2.4-benzald., 4, 317 (*Sachs, Brunetti*). — Copul. avec la diazo-2-dithiomopyrocatechine, 4, 865 (*Fichter, Fröhlich, Jalon*). — Mono et

di- β -naphtylamides o-phthaliques, act. de div. bases, act. sur la phtalbenzylamide, 4, 1138 (*Tingle, Lovelace*). — Cond. avec le dibromo-pentane-1.5, 4, 1218 (*Scholtz-Wassermann*). — Act. de l'ozone, 4, 1386 (*Molinari*). — Cond. avec l'ac. *p*-diazophénylarsinique, 4, 1494 (*Ehrlich, Bertheim*).

— (Bromo-1-). Cond. avec CH³Cl, 4, 1012 (*Senier, Austin*).

— (Chloro-1-). Cond. avec CH³Cl, 4, 1012 (*Senier, Austin*).

β -NAPHTYLAMINE (BENZÈNE-AZO-1-). Prép. et propr. des dér. benzènesulfonaminé-4' et *n*-éthylé-benzènesulfonaminé-4', 4, 928 (*Morgan, Micklethwait*). — Réduct. par l'hydrosulfite de Na, 4, 1225 (*Grandmougin*).

α -NAPHTYLAMINE (BENZÈNE-AZO-4-). Prép. et propr. des dér. benzènesulfonaminé-4', méthoxy-2-benzènesulfonaminé, *n*-éthylé-benzènesulfonaminé-4' et *n*-diméthylé-benzènesulfonaminé-4', 4, 927, 928 (*Morgan, Micklethwait*).

α -NAPHTYLAMINE (BENZYLIDÈNE-). Prép. et propr. du dér. dinitro-2.4', 4, 317 (*Sachs, Brunetti*).

β -NAPHTYLAMINE (BENZYLIDÈNE-). Prép. et propr. du dér. dinitro-2.4', 4, 317 (*Sachs, Brunetti*).

NAPHTYLAMINE (Di- β - β -). Cond. avec le diazobenzène, 4, 1160 (*Fischer, Strauss*).

— (BENZÈNE-AZO-). Prép. et propr. dér. *p*-chloré, transf. en α -*n*-phthalazine sym., 4, 1160, 1161 (*Fischer, Strauss*).

— (α -NAPHTALÈNE-AZO-). Prép., propr., 4, 1161 (*Fischer, Strauss*).

— (β -NAPHTALÈNE-AZO-). Prép., propr., 4, 1161 (*Fischer, Strauss*).

— (*p*-TOLUÈNE-AZO-). Prép., propr., 4, 1160 (*Fischer, Strauss*).

— (*m*-XYLÈNE-AZO-). Prép. propr., 4, 1160, 1161 (*Fischer, Schindler*).

α -NAPHTYLAMINE (ETHYL-). Propr. du dér. benzènesulfonylé, 4, 928 (*Morgan, Micklethwait*).

α -NAPHTYLAMINE (HYDRO-) (TÉTRA-). Non form. de sel diazoïque, 4, 125 (*Cain*).

β -NAPHTYLAMINE (PHÉNYL-). Cond. avec le nitrosogayacol, 4, 554 (*Fischer, Römer*). — Prép. et propr. des dér. *o*- et *p*-méthoxylé, *p*-aminé, 4, 593 (*Bucherer, Seyde*).

β -NAPHTYLAMINE (*o*-TOLYL-). Prép., propr., 4, 593 (*Bucherer, Seyde*).

β -NAPHTYLAMINE (*m*-TOLYL-). Prép., propr., dér. aminé, 4, 593 (*Bucherer, Seyde*).

β -NAPHTYLAMINE (*p*-TOLYL-). Prép., propr., 4, 593 (*Bucherer, Seyde*).

- α -NAPHTYLAMINE-AZO- β -NAPHTOL-DISULFONIQUE (Ac.). Réduct. par l'hydrosulfite de Na, 4, 1225 (*Grandmougin*).
- α -NAPHTYLAMINE-DISULFONIQUE-4.7 (Ac.). Dér. *n*-benzylé, act. de SO^2 -NaH, 4, 592 (*Bucherer, Seyde*).
- α -NAPHTYLAMINE-DISULFONIQUE-4.8 (Ac.). Dér. *n*-benzylé, act. de SO^2 -NaH, 4, 592 (*Bucherer, Seyde*).
- β -NAPHTYLAMINE-DISULFONIQUE-6.8 (Ac.). Form. dér. *n*-p-amino et *n*-p-oxyphénylés par cond. de la *p*-phénylène-diamine et du *p*-aminophénol avec l'ac β -naphтол-disulfonique-6.8 en prés. de SO^2 -NaH, 4, 592, 593 (*Bucherer, Seyde*).
- α -NAPHTYLAMINE-SULFONIQUE-4 (Ac.). [NAPHTIONIQUE]. Dér. formylé, cond. avec CH^2O , 4, 128 (*Orlof*). — Act. de $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}$; dér. *n*-benzylé, act. de SO^2 -NaH, 4, 592 (*Bucherer, Seyde*). — Form. à part. du bordeaux S, de l'azorubine, 4, 1225 (*Grandmougin*). — Infl. sur les propr. de la levûre, 4, 1529 (*Pringsheim*).
- β -NAPHTYLAMINE-SULFONIQUE-6(Oxy-8) (Ac.). Form. à part. de l'ac. dioxy-2.8-naphtalènesulfonique-6, 4, 593 (*Bucherer, Seyde*).
- α -NAPHTYLAMINE-SULFONIQUE-8 (Ac.). Act. de POCl^2 , propr. et dér. de la sulfimide, 4, 591 (*Dannertb*).
- α -NAPHTYLAMINO-BENZÈNESULFONIQUE-3 (Ac.). Prépr., propr., sel de Na, 4, 593 (*Bucherer, Seyde*).
- α -NAPHTYLAMINO-BENZÈNESULFONIQUE-4 (Ac.). Prépr., propr., sels de Na, Cu, 4, 593 (*Bucherer, Seyde*).
- β -NAPHTYLAMINO-BENZOÏQUE-2' (Ac.). Form. par cond. d'ac. anthranilique avec l'ac. oxy-naphtoïque-2.3 en prés. de SO^2 -NaH, 4, 593 (*Bucherer, Seyde*).
- β -NAPHTYLAMINO-BENZOÏQUE-3' (Ac.). Form. du dér. oxy-6' par cond. de l'ac. oxynaphtoïque-2.3 avec l'ac. amino-5-salicylique en prés. de SO^2 -NaH. Propr., 4, 593 (*Bucherer, Seyde*).
- β -NAPHTYLAMINO-CITRACONIQUE (Ac.). β -Naphtylimide, propr., 4, 252 (*Fichter, Tschudin*).
- α -NAPHTYLAMINO-GUANIDINE (PHÉNYL-) (Di-). Oxydat., Act. de l'ac. formique, transf. en triazol, 4, 281 (*Busch, Brandt*).
- β -NAPHTYLAMINO-GUANIDINE (PHÉNYL-) (Di-). Transf. en azoïque et en triazol, 4, 281 (*Busch, Brandt*).
- α -NAPHTYLAMINO-PENTANE (Di- α - ϵ). Form. par cond. de l' α -naphtylamine avec le dibromopentane-1.5; propr., 4, 1218 (*Scholtz, Wassermann*).
- α -NAPHTYL-AZO-IMIDE. Prépr., propr., dér. nitré-2, nitré-4, nitré-5 et nitré-8, 4, 1069, 1070 (*Forster, Fierz*).
- β -NAPHTYL-AZO-IMIDE. Propr., dér. nitrés-1, 5, 8, propr., 4, 1070 (*Forsster, Fierz*).
- α -NAPHTYLCARBINOL (PHÉNYL-). Prépr., propr., benzoate, 3, 916 (*Caille*).
- β -NAPHTYLCARBINOL (PHÉNYL-). Prépr., propr., benzoate, 3, 737 (*Perrier, Caille*).
- α -NAPHTYLCÉTONE (MÉTHYL-). Cond. avec le chloracétate d'éthyle, semicarb., 3, 524 (*Darzens*). — Form. à part. de l'éthylène- α -chlorhydrine- β de l' α -naphtylglycol, 4, 1322 (*Houben, Fuhrer*).
- β -NAPHTYLCÉTONE (MÉTHYL-). Cond. avec le chloracétate d'éthyle, semicarb., 3, 524 (*Darzens*).
- α -NAPHTYLCÉTONE (PHÉNYL-). Mél. à p^t de f. c^t avec le dér. β , 3, 655, 1152 (*Perrier, Caille*). — Prépr., propr., oxime, hydrazone, 3, 916, 917, 918 (*Caille*). — Prépr., propr., 4, 263 (*Montagne*).
- β -NAPHTYLCÉTONE (PHÉNYL-). Mél. à p^t de f. c^t avec le dér. α , 3, 655, 1152. — Prépr., réduct., oxime, hydrazone, semicarb., 3, 736, 739 (*Perrier, Caille*). — Prépr., propr., 4, 263 (*Montagne*).
- α -NAPHTYLDITHIOCARBAMINO-ACÉTIQUE (Ac.). Act. de l'éth. chloracétique sur le sel d'Am, 4, 261 (*Wagner*).
- α -NAPHTYLE (Sélénieure). Propr., 4, 1324 (*Lyons, Bush*).
- α -NAPHTYLE (Tellure). Propr., 4, 1324 (*Lyons, Bush*).
- NAPHTYLÈNE-DIAMINE-1.2. Transf. en méthyl-2-naphtimidazol, 4, 596 (*Fischer*). — Form. par réduct. à l'hydrosulfite de la benzène-azo- β -naphtylamine, 4, 1225 (*Grandmougin*).
- NAPHTYLÈNE-DIAMINE-1.4. Form. à part. du dér. carboxylé-3, 4, 185 (*Thorpe*). — Propr. du dér. benzoylé-benzylidénique, 4, 451 (*Morgan, Wootton*).
- NAPHTYLÈNE-DIAMINE-2.3. Cond. avec l'isorosinduline, l'aminoisorosindone, 4, 556 (*Fischer, Rømer*).
- NAPHTYLÈNE-DIAMINE-2.7. Cond. avec le chlorodinitrobenzène et le chlorure de picryle, propr. des prod. de cond., 4, 701 (*Kauffer*).
- NAPHTYLÈNE-DIAMINE-1.3 (MÉTHYL-5-). Prépr., propr., 4, 929 (*Atkinson, Thorpe*).
- NAPHTYLÈNE-DIAMINE-1.3 (MÉTHYL-6-). Prépr., propr., 4, 930 (*Atkinson, Thorpe*).
- NAPHTYLÈNE-DIAMINE-1.3 (MÉTHYL-7-). Prépr., propr., 4, 930 (*Atkinson, Thorpe*).
- NAPHTYLÈNE-DIAMINE-1.3 (PHÉNYL-2-). Comb. avec les sels de diazonium.

- diazot. — Dér. acétylé. Prép. et propr. des dér. *n*-di et tétraméthylés, nitrosé-4-*n*-tétraméthylé, **4**, 448, 449, 450 (*Lees, Thorpe*).
- NAPHTYLÈNE-DIHYDRAZINE-2.3. Prép. à part du dioxynaphtalène-2.3. Propr., dér. div., **4**, 1223, 1224 (*Franzen*).
- α -NAPHTYLE-PHÉNYLE (Oxyde). Prép., propr., **4**, 671 (*Ullmann, Sponagel*).
- β -NAPHTYLE-PHÉNYLE (Oxyde). Prép., propr., **4**, 671 (*Ullmann, Sponagel*).
- α -NAPHTYLGLYCIDIQUE (MÉTHYL-) (Ac.). Prép. et propr., de l'éth., transf. en ald. α -naphtyl- α' -propionique, **3**, 524 (*Darzens*).
- β -NAPHTYLGLYCIDIQUE (MÉTHYL-) (Ac.). Prép. et propr. de l'éth., transf. en ald. β -naphtyl- α' -propionique, **3**, 524 (*Darzens*).
- α -NAPHTYLGLYCOL. Form. de l'éthylène- α -chlorhydrine- β par cond. de l'éth. bichloré avec $C^{10}H^{17}MgBr$, propr., transf. en méthyl-naphtylcétone, **4**, 1322 (*Houben, Fuhrer*).
- α -NAPHTYLHYDRAZINE. Oxydat., **4**, 862 (*Chattaway*).
- β -NAPHTYLHYDRAZINE. Act. sur le chloracétate de Na, **4**, 581 (*Bush, Meussdœrffer*). — Oxydat., **4**, 862 (*Chattaway*).
- α -NAPHTYL- α' -PROPIONIQUE (Ald.). Prép. à part. de l'éth. α -naphtylméthylglycidique; propr., semicarb., **3**, 524 (*Darzens*).
- β -NAPHTYL- α' -PROPIONIQUE (Ald.). Prép. à part. de l'éth. β -naphtylméthylglycidique; propr., semicarb., **3**, 524 (*Darzens*).
- β -NAPHTYLTIAZINE (PHÉNYL-). Prép., propr., phénylurée corresp., **4**, 585 (*Dimroth, Eble, Gruhl*).
- NARCÉINE. Act. des iodures alc. sur le dér. sodé. Iodométh., méthyl et éthylsulfates, propr., constit., **4**, 540-543 (*Freund*). — Méthylation, éthylation, déshydrat., constit., **4**, 722 (*Tambach, Jæger*).
- NARCÉINE (APO-). Syn. NARCÉINE (LACTO-).
- NARCÉINE (ETHYL-). Prép., propr., dér., **4**, 723 (*Tambach, Jæger*).
- NARCÉINE (HOMO-). Méthylat., éthy-lat., **4**, 723 (*Tambach, Jæger*).
- (ETHYL-). Chlorh., chloroplat., **4**, 724 (*Tambach, Jæger*).
- (MÉTHYL-). Prép., propr., dér., **4**, 723 (*Tambach, Jæger*).
- NARCÉINE (LACTO-). Constit., **4**, 542 (*Freund*). — Prép. à part. de la narcéine; propr., chlorh., **4**, 723 (*Tambach, Jæger*).
- NARCÉINE (MÉTHYL-). Prép., propr., dér., **4**, 723 (*Tambach, Jæger*).
- NARCÉINE (NOR-). Form. à part. de la narcéine. Propr., oxime, **4**, 1255 (*Rabe*).
- NARCÉONIQUE (Ac.). Form. à part. de l'iodométhylate de narcéine, **4**, 543 (*Freund*).
- NARCINDONINE. Form. à part. du chlorh. de l'éth. éthyl. de la narcéine. Propr., constit., **4**, 542, 543 (*Freund*).
- NARCOTINE. Act. de l'anb. acétique. Transf. en gnoscopine, **4**, 1254 (*Rabe*).
- NASTINE. Composit., **4**, 1593 (*Flury*).
- NAVETTE (HUILE DE). Saponificat. par KOH alcool., **4**, 774 (*Fanto, Stritar*).
- NÉODYME. Poids atom., **3**, III. — *m*. Nitrobenzène-sulfonate, propr., applic. au fractionnement; poids atom., **4**, 218, 219 (*Holmberg*). — Prép. et propr. de l'uranate, **4**, 296 (*Orlow*). — Prép. et propr. du silicate, **4**, 758 (*Gerstein*). — Réact. aux perles de borax et de sel de Pb, **4**, 953 (*Milbauer*). — Fluorure, **4**, 1116 (*Popovici*).
- NÉON. Form. à part. de l'émanation du Ra, **4**, 888 (*Cameron, Ramsay*).
- NÉOTTINE. Prés. dans le jaune d'œuf. Propr., hydrol., **4**, 1449 (*Franke*).
- NEUROFÉBRINE. Composition, **4**, 1597 (*Flury*).
- NÉVRINE. Act. sur la tétanine, **3**, 2 (*Tiffeneau, Marie*).
- NICKEL. Prép. et propr. de l'iodure, **3**, 11 (*Guichard*). — Rech. et dos. en prés. de Co, Zn, Fe, Al, Mg, Cd, **3**, 14, 15 (*Grossmann, Schück*). — Act. catalyt. de la limaille sur l'alc. éthyl., **3**, 199 (*Senderens*). — Anal. et examen microscopique des fontes au Ni. Infl. sur la form. du graphite dans les fontes, **3**, 219 (*Guillet*). — Rech. en prés. de Co, **3**, 346 (*Tchougaef*). — Equil. du syst. Ni-Bi, **3**, 520 (*Portevin*). — Infl. de NiO sur la comb. de N et H, **3**, 521 (*Wollereck*). — Rech. et dos. en prés. de Co, Fe, Mn, **3**, 526 (*Pozzi-Escot*). — Act. sur NaOCl, **3**, 537. — Act. de l'hydrate sur l'électrol. de KCl, **3**, 539, 540 (*Brochet*). — Prép. et propr. des dithiocarbamate et diisobutyldithiocarbamate, **3**, 61 (*Délépine*). — Rech. et dos. à l'état de molybdate d'Am, sép. de Co, **3**, 775, 776, 777 (*Pozzi-Escot*). — Hydrol. du comp. Ni < ONa, **3**, 807. (*Muller, Brot*). — Sur la réact. avec le molybdate d'Am, **3**, 834 (*Grossmann, Schück*). — Sels des oxyamidines, **4**, 7 (*Ley, Kraft*). — Dos. par la cyanodiamidine, sép. de Co et In, **4**, 57 (*Grossmann*).

Schück). — Dos. par la diméthylglyoxime. Sép. de Co, Zn, Mn, Fe, Cr, 4, 58 (*Brunok*). — Sulfonate complexe de Hg, 4, 93 (*Orlof*). — Alliages Ni-Sb, antimoniures SbNi, SbNi², 4, 93, 94 (*Kournakof*, *Podkopaief*). — Alliages Ni-Ag, 4, 149 (*Petrenko*). — Cyanure complexe de Mo, dér. ammoniacal, 4, 207, 208 (*Rosenheim*). — Alliages (Cu-Ni), 4, 214, 215 (*Kurnakow*, *Zemczuzny*). — Azothyrates pyridiques, 4, 295 (*Lennis*, *Isham*). — Dépôt électrol. des alliages Zn-Ni, 4, 337 (*Schoch*, *Hirsch*). — Solub. des sels dans HCl, HBr, HI, H²S liq., 4, 120 (*Mc Intosh*, *Archibald*). — Pt de f., 4, 562 (*Burgess*). — Dos. électrol. en prés. de SO⁴H² avec cathode de Hg et anode rotat., 4, 558 (*Kollock*, *Smith*). — Sép. électrol. de Ag, 4, 558 (*Langness*). — Sép. de Co par le nitroso-β-naphtol, 4, 610 (*Chapin*). — Titrage en prés. de Cr, Va, Tu, Mo, Mn, Fe, 4, 610 (*Johnson*). — Dos. électrol. avec cathode de Sn, 4, 612 (*Sherwood*, *Alleman*). — Causes du mauvais nickelage, 4, 629 (*Calhane*, *Gammage*). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, 4, 731 (*Mc Cutcheon*). — Electrol. du chlorure avec cathode de Hg et anode rotat. d'Ag, 4, 731 (*Mc Cutcheon*, *Smith*). — Sép. de Zn par H²S, 4, 743 (*Glixelli*). — Act. du persulfate d'Am, 4, 765 (*Turrentine*). — Sensibilité de div. réactions, 4, 831 (*Emich*). — Infl. sur la déc. des hydrocarbures par la chaleur, 4, 841 (*Kousnetzoff*). — Poids spécif. du fluosilicate, 4, 883 (*Gossner*). — Intens. de colorat. des sol. ammoniacales, 4, 884 (*Milbauer*). — Prép. de div. sels colloïdaux, 4, 962 (*Weimarn*). — Hydrol. des sels, 4, 965 (*Denham*). — Rôle dans la réduct. de l'ac. oleique, 4, 987 (*Fokine*). — Sulfates basiques, 4, 1037. — Act. de CaO sur le sulfate, 4, 1038 (*Pickering*). — Abaissement moléc. et conduct. électr. des sol. du nitrate, 4, 1106 (*Jones*, *Peareo*). — Anal. électrol. et dépôt galvanique, 4, 1110 (*Bancroft*). — Alliages Sb-Ni, 4, 1174 (*Pouchine*). — Chromate pyridique, 4, 1183, 1184 (*Briggs*). — Act. des amines sur l'hydrate, 4, 1189. — Comb. avec la triméthylène-diamine, l'amylène-diamine-2.4, les α-nitrosocétones, 4, 1206 (*Tchougaf*). — Sel de la diamidoxime oxalique, 4, 1210 (*Tchougaf*, *Surenjan*). — Energie libre du chlorure, 4, 1288 (*Thompson*, *Sage*). — Sulfate triple de Ka et Ca, 4, 1398 (*d'Ans*). — Sels com-

plexes avec la succinimide, 4, 1481 (*Tchougaf*). — Alliages Ni-Mg, 4, 1539 (*Stépanof*).

NICKEL-CARBONYLE. Act. sur le naphtalène en prés. de AlCl³, 4, 163 (*Homer*).

NICOTIQUE. Voy. PYRIDINE-CARBONIQUE-3.

NIOBIMUM. Prép. et propr. de div. niobates chlorés et bromés, 4, 219, 220 (*Weinland*, *Storz*). — Nouv. minéral formé de niobate d'yttrium, 4, 427 (*Hauser*). — Act. de H²S sur Nb²O⁵, sulfure, 4, 899, 900 (*Biltz*, *Gonder*).

NITRÉS (DÉRIVÉS). Solub. dans HCl, HBr, HI, HS² liq., 4, 420 (*Mc Intosh*, *Archibald*). — Dos. au moyen de TiCl³, 4, 1030 (*Knercht*, *Hibbert*). — Réduct. par les dér. halogénés stanneux, 4, 1319 (*Goldschmidt*, *Sunde*). — Réduct. par SnO²NaH, 4, 1320 (*Goldschmidt*, *Eckardt*). — Propr. des dér. nitrés des carb. saturés, 4, 1542 (*Konovalof*).

NITRILES. Form. par act. de CNK en sol. aq. sur les sulfates, sulfovinates et iodures alcool., 3, 524 (*Auger*). — Solub. dans HCl, HBr, HI, H²S liq., 4, 420 (*Mc Intosh*, *Archibald*). — Solub. de AgNO², 4, 643 (*Scholl*).

NITRON. Voy. TRIAZOL-1.3.4 (ENDANILODIHYDRO-3.5) (PHÉNYL-1.4) (Di-).

NITRONIQUE (Sulfo-). (Ac.). Form. dans les chambres de Pb, 4, 56 (*Luvigo*, *Berl*).

NITROSYLE (Chlorure). Act. de NOCl, 4, 1210 (*Bowad*).

NOIR. Voy. CHARBONS.

NOIR D'ANILINE. Mécanisme de form., 4, 1407, 1408 (*Bucherer*). — Form. à part. de l'émeraude. Propr., 4, 691 (*Willstaetter*, *Moore*).

NONADÉCANE. Form. à part. de la cire du Japon, 4, 1479 (*Schaal*).

NONADÉCANE-DICARBONIQUE-1.19 (Ac.). Prés. dans la cire du Japon; propr., sel d'Ag, éth. éthyl., diamide, 4, 1479 (*Schaal*).

NONADIÉNYLIQUE (Iso-) (Alc.). [DIALYLYLÉTHYL-CARBINOL]. Prép. par cond. du zinc-allyle avec l'anh. propionique. Propr., 4, 1201 (*Saytzeff*).

NONANE (Bromo-1.9-) (Di-). Act. de div. amines sec., 4, 1553 (*Solovina*).

NONANE (Iso-) [DIMÉTHYL-2.6-HEPTANE]. Nitrat., propr. des dér. nitré tert. et dinitré ditert., réduct., 4, 842 (*Konovalof*).

NONANE (Iso-) [DIMÉTHYL-2.7-HEPTANE]. Act. de div. amines sec. sur le dér. dibromé-2.7, 4, 1554 (*Solovina*).

NONANE-TÉTRACARBONIQUE (Iso-) (Ac.). [ETHYL-4-HEPTANE-TÉTRACARBONIQUE-3.3.5.5]. Prép. à part. de l'ac. éthyl-3-propane-tétracarbonique-1.1.3.3. Propr., transf. en ac. triéthylglutarique, 4, 934 (*Ketz*).

NONENYLÉTONE (MÉTHYL-ISO-). [DIMÉTHYL-2.6-NONYLÈNE-1-ONE-8]. Prép. propr., semicarb., oxime, 4, 1312 (*Rupe, Pfeiffer, Splittberger*).

NONYLAMINE (Iso-) [DIMÉTHYL-2.7-HEPTYLAMINE-2]. Prép. par réd. du dér. nitré corresp., propr., sels, 4, 842 (*Konovalof*).

NONYLÈNE-DIAMINE (Iso-). [DIMÉTHYL-2.7-HEPTYLÈNE-DIAMINE-2.7]. Prép. à part. du dér. dinitré corresp.; propr., chloroplat., dér. dibenzoylé, 4, 842 (*Konovalof*).

NONYLÉNIQUE (Iso-) (Alc.). [ETHYL-3-DIMÉTHYL-2.2-AMYLÉNIQUE-3]. Form. à part. de l'éthyl-3-diméthyl-4.4-amylglycol-3.5. Propr., uréthane, 3, 1008 (*Letellier*).

NONYLÉNIQUE (Iso-) (Alc.). [ISOBUTYL-PROPÉNYLMÉTHYL CARBINOL]. Prép. par cond. de l'éthylidène-acétone avec $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$. Propr., 3, 380 (*Gry*).

NONYLGLYCOL (Iso-). [ETHYL-3-DIMÉTHYL-4.4-AMYLGLYCOL-3.5]. Form. par act. de $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ sur l'éth. oxyvalique. Propr., déshydrat., 3, 1008 (*Letellier*).

NONYLGLYCOL (Iso-). [TÉTRAMÉTHYL-2.3.3.4-AMYLGLYCOL-2.4]. Form. par cond. de CH_3MgI avec les éth. diméthylacétylacétique et diméthylmalonique; propr., 4, 1602 (*Slavianor*).

NONYLIQUE (Iso-) (Alc.). [AMYL-tert-ÉTHYLMÉTHYL CARBINOL]. Prép., propr., 4, 981 (*Konovalof, Miller, Tichtchenko*).

NOPINÈNE Prés. dans les essences de térébenthine russes, 4, 1081 (*Schindelmeyer*).

NOTICES NÉCROLOGIQUES. Henri Moissan, 3, (Lobau). — Alfred Riche, 3 (*Hanriot*). — Jean-Théodore Coupier, 3 (*Rosenstiehl*).

NOVASPIRINE. Composit., 4, 1598 (*Flury*).

NOVAÏNE. Extract. de l'urine, 4, 332 (*Kutscher*). — Ident. avec la carnitine, 4, 1444 (*Krimberg*).

NOVAÏNE (RÉDUCTO-). Extract. de Purine, chloraurate, 4, 332 (*Kutscher*).

NUCLÉIQUES (Ac.). Sur l'ac. thymonucléique, 4, 46 (*Bang*). — Oxydat. de l'ac. nucléique de poisson, 4, 48 (*Steudel*). — Act. de l'ac. diazobenzène-sulfonique, 4, 328 (*Burian*). — Oxydat., 4, 332 (*Steudel*). — Dé-doubl. par la diastase du cortinellus edodes, 4, 347 (*Kikkaji*). —

Prés. dans la partie non dialysable de l'urine, 4, 359 (*Sasaki*). — Analogie de l'ac. nucléique du pancréas avec les autres ac. nucléiques, 4, 364, 365 (*v. Fuerth, Jerusalem*). — Constit. des ac. nucléiques du thymus et de la laitance de hareng, 4, 1333 (*Steudel*). — Ac. nucléique du placenta humain, hydrol., 4, 1344 (*Kikkaji*). — Hydrol., 4, 1346, 1442. — Ac. nucléique du pancréas, 4, 1347 (*Steudel*). — Ac. para-nucléique de la caséine, hydrol., 4, 1360 (*Reb*). — Hydrol., 4, 1452, 1579 (*Levenne, Mandel*).

NUCLÉOPROTÉIDES. Hydrol., 3, 612 (*Hugouenq, Morel*). — Nucléoprotéides du placenta, 4, 1361 (*Savari*). — Hydrol. du nucléoprotéide du foie, 1580 (*Levenne, Mandel*).

NYCTANTHINE. Extract. du nyctanthus arbor tristis; propr., dér. acétique, bromé, 4, 949, 950 (*Hill, Zirkar*).

O

OBTUSATIQUE. Prés. dans les lichens. propr., 4, 1908 (*Zopf*).

OCIMÈNE. Prés. dans l'essence d'estragon, 3, 332, 333 (*Daufresne*). — Extract. de l'essence de basilic. Propr., tétrabromure, oxydat., reduct., isomérisat., 4, 172 (*Enklaar*).

OCIMÈNE (ALLO-). Prép. à part. de l'ocimène. Propr., 4, 172 (*Enklaar*).

OCIMÈNE (HYDRO-) (Di-). Prép. à part. de l'ocimène. Propr., 4, 172 (*Enklaar*).

OCIMÉNOL. Form. à part. de l'ocimène. Propr., 4, 172 (*Enklaar*).

OCTADÉCANE. Form. à part. de la cire du Japon, 4, 1479 (*Schaal*).

OCTADIÉNYLIQUE (Iso-) (Alc.). [DIALLYLMÉTHYL CARBINOL]. Prép. par cond. du zinc-allyle avec l'anhyd. acétique. Propr., 4, 1201 (*Saytzeff*).

OCTANE. Octane des huiles du goudron de houille. Extract., propr., dér. chlorés, nitrés, aminés, 4, 221, 222 (*Ahrens*). — Pt. de f., 4, 229 (*Guttmann*). — Form. à part. de l'ac. urushique, 4, 1509 (*Majima, Cho*).

— (*Bromo-1.5*-) (Di-). Form. à part. de la benzoylconiine. Propr., act. de CNH, 4, 510 (*v. Braun, Schmitz*).

— (*Bromo-1.8*-) (Di-). Act. de div. amines sec., 4, 1553 (*Solonina*).

— (*Bromo-2.3*-) (Di-). Act. de div. amines sec., 4, 1554 (*Solonina*).

- (*Chloro-1.5*) (*Di*). Form. à part. de la benzoylconiine. Propr., cond. avec la benzylamine, 4, 510 (*v. Braun, Schmitz*).
- OCTANE (Iso-). [TRIMÉTHYL-2.4.4-PENTANE]. Act. de div. amines sec. sur le dér. dibromé-1.5, 4, 1534 (*Soloaina*).
- OCTANE (Iso-). [MÉTHYL-4-HEPTANE]. Prép., propr., dér. iodé-2, 4, 221 (*Clarke*).
- OCTANE (Iso-). [DIISOBUTYLE]. Nitration. Propr. des dér. nitrés primaire, sec. et tert., et dinitré ditert. réduct.; dér. bromonitré sec., 4, 841 (*Konovaf*).
- OCTANE (Iso-). [HEXAMÉTHYLÉTHANE]. Prép. par cond. de CH^2MgBr avec le bromure de l'alc. pentaméthyléthyl-ique, 4, 100. — Form. par cond. de CH^2CHO avec le bromure de pseudobutyle-Mg. Propr., 4, 104, (*Henry*).
- OCTANE-TRICARBONIQUE (Iso-) (Ac-). [TRIMÉTHYL-1.4.4-PENTANE-TRICARBONIQUE-1.1.3]. Prép., propr., transf. en ac. triméthylpimélique, 3, 300, 301 (*Blanc*).
- OCTÈNE (Iso-). [MÉTHYL-5-HEPTÈNE-4-ONE-3]. Form. par act. de CaC^2 sur l'éthylméthylcétone, 3, 804, 832 (*Bodroux, Taboury*).
- OCTÈNE (Iso-). [DIMÉTHYL-3.4-HEXÈNE-3-ONE-2]. Form. par act. de CaC^2 sur l'éthylméthylcétone, 3, 804, 832 (*Bodroux, Taboury*).
- OCTÈNE (Iso-). [ISOVALÉRYLIDÈNE-ACÉTONE]. Prép. par cond. de l'ald. isovalérique avec l'acétone, cond. avec la méthylamine, 4, 106 (*Kohn, Gisconi*).
- OCTYLAMINE (Iso-). [DIMÉTHYL-2.5-HEXYLAMINE-2]. Prép. par réduct. du dér. nitré corresp., propr., chlorh., 4, 841 (*Konovaf*).
- OCTYLÈNE. Form. à part. de l'ac. urusique, 4, 1509 (*Majima, Cho*).
- OCTYLÈNE-DIAMINE (Iso-). [DIMÉTHYL-2.5-HEXYLENE-DIAMINE-2.5]. Prép. par réduct. du dér. dinitré corresp., propr., sels, dér. dibenzoylé, 4, 842 (*Konovaf*).
- OCTYLGLYCOL (Iso-). [DIMÉTHYL-3.3-HEXYLGLYCOL-1.5]. Form. du dér. méthylaminé-3 par cond. de l'oxyde d'éthylène avec la méthyl-di-actéonal-camine, diacétate, oxydat., 4, 108 (*Kohn, Schlegl*).
- OCTYLGLYCOL (Iso-). [TRIMÉTHYL-2.2.4-AMYLGLYCOL-1.3]. Form. de l'isobutyrate par act. de l'isobutylate d'Al sur l'ald. isobutyrique, 4, 1121 (*Tichtchenko*). — Form. de l'isobutyrate par act. de l'amalgame de Mg sur l'ald. isobutyrique, 4, 1123 (*Tichtchenko, Grigorief*).
- OCTYLIQUE (Alc-). Miscibilité avec les sol. alcalines, de div. phénols, 4, 738, 739 (*Scheuble*). — Act. des réact. de Nessler, Sachsse et Knapp, 4, 1653 (*Rosenthaler*).
- OCTYLIQUE-2 (Alc-). Phthalate acide, dédoubl. par la brucine et la cinchonidine, pouv. rot., 4, 1041 (*Pickard, Kenyon*).
- OCTYLIQUE (ACÉTYL-ISO-) (Ac-). Form. de la lactone du dér. hydroxylé à part. de la cyanodihydrocarvone, 4, 1001 (*Lapworth, Wechsler*).
- OCTYLIQUE (Iso-) (Ac-). [ISOPROPYL-3-VALÉRIQUE]. Prép., del'éth. bromé-4 à part. de l'isopropyl-3-valérolactone. Propr., transf. en ac. isopropyl-3-adipique, 3, 296 (*Blanc*).
- OCTYLIQUE (Iso-) (Ac-). [TRIMÉTHYL-2.2.4-VALÉRIQUE]. Form. del'éth. isobutylique du dér. hydroxylé-3 par act. de l'amalgame de Mg sur l'ald. isobutyrique, 4, 1123 (*Tichtchenko, Grigorief*).
- OCTYLIQUE (Iso-) (Alc-). [PROPYL-4-AMYL-2]. Prép., propr., iodure, réduct., 4, 221 (*Clarke*).
- OCTYLIQUE (Iso-) (Alc-). [ISOHEXYL-MÉTHYLCARBINOL]. Prép. du dér. méthylaminé-4 par réduct. du prod. de cond. de la méthylamine avec l'isovalérylidène-acétone. Propr., chloraurate de l'iodométhylate, dér. nitrosé. Cond. avec CH^2O , l'éth. chloroformique, l'oxyde d'éthylène, 4, 106 (*Kohn, Gisconi*).
- OCTYLIQUE (Iso-) (Alc-). [BUTYL-tert. ISOPROPYLCARBINOL]. Comb. avec HBr, HCl, HI, Br, 4, 1200 (*Favorsky*).
- ENANTHYLIDÈNE-ACÉTONE Act. de la semicarbazide, semicarbazino-semicarbazone, 4, 1137 (*Rupe, Hinterlach*).
- EUF. Teneur en tyrosine, glycocole et ac. glutamique, des œufs fécondés à div. stades de leur développement, 4, 1343 (*Abderhalden, Kempe*). — Phosphatides du jaune d'œuf, 4, 1343 (*Stern, Thiersfelder*).
- OLEIQUE (Ac-). Prép., et propr. de la β -oléo- α -distéarine, 4, 226 (*Grün, Schacht*). — Equil. avec l'alc. éthyl., 4, 293 (*Dietz*). — Solub. dans le stéarate de cholestérine, 4, 368 (*Filehne*). — Applic. au fractionnement des terres yttriques, 4, 836 (*James*). — Teneur dans l'huile des graines de nerpum, 4, 908 (*Kras-sousky*). — Réduct. électrol. avec div. cathodes. Réduct. catalyt. en prés. de div. métaux, 4, 986, 987 (*Fokine*). — Pyrogénat. des mél. avec l'ac. d-valérique, 4, 1309 (*Neuberg*). — Oxydat., form. d'un comp. donnant la réaction du cholestol, 4,

- 1314 (*Lifschutz*). — Act. de Br sur la trioléine, **4**, 1315 (*Neuberg, Rosenberg*). — Digestion de l'ac. et du sel de Na dans l'org., **4**, 1312 (*Levites*). — Extract. de l'huile de foie de morue, **4**, 1480 (*Bull*). — Réduct. par H et Ni sous pression, **4**, 1516 (*Fokine*). — Prés. dans la moelle des os de bœuf, **4**, 1578 (*Nerking*). — Revue des travaux relatifs à la transf. en mat. première servant à la fabricat. des bougies, **4**, 1599 (*Lewkowitsch*). — Extract. de l'amande du sapindus varak D. C., **4**, 1636 (*May*).
- OLIVE (HUILE D'). Solub. dans le stéarate de cholestérine, **4**, 368 (*Fleisch*). Oxydat., **4**, 1315 (*Gill*). — Réduct. par H et Ni sous pression, **4**, 1547 (*Fokine*).
- OMBELLIFÉRONÉ (β -MÉTHYL-). Form. par act. de la résorcine sur le prod. de cond. de la dihydrazide oxalique avec l'éth. acétylacétique, **4**, 1409 (*Bulow*).
- OMBELLULONÉ. Constit., **4**, 873 (*Tutin*).
- OMBELLULONÉ (HYDRO-) (DI-). Constit., **4**, 873, 874 (*Tutin*).
- ONOCÉRINE. Oxydat., **4**, 1152 (v. *Hemmelmayer*).
- ONOCÉRIQUE (Ac.). Eth. méthyl., act. de l'anh. acétique, de Br, **4**, 1152 (v. *Hemmelmayer*).
- ONOCÉTONE. Form. du dér. dihydroxylé par oxydat. de l'onocérine, **4**, 1152 (v. *Hemmelmayer*).
- OPIANIQUE (Ac.). Cond. avec le mononitrile homo-o-phthalique, **4**, 1220 (*Gyr*). — Cond. avec C^6H^5MgI , **4**, 1221 (*Mermoud, Simonis*).
- OPSONINE. Vit. de react. avec les globules rouges, **4**, 1025 (*Barratt*).
- OPSONINES. Nouv. prod. pharmaceutiques, **4**, 1598 (*Flury*).
- OR. Prép. et propr. de l'ac. aurique et des aurates, **3**, 220 (*Meyer*). — Act. sur $NaOCl$, **3**, 537 (*Brochet*). — Act. de $AuCl^3$ sur la gélatine, **3**, 744 (*Lumière, Seyewetz*). — Propr. des alliages Au-Fe, **4**, 155 (*Isaac, Tammann*). — Alliages Au-Cu, Au-Ag, **4**, 215 (*Kurnakow, Zemczuzny*). — Alliages Au-Pt, **4**, 216 (*Derinckel*). — Prép. et propr. du chromate, **4**, 298 (*Orlow*). — Prés. dans un bronze romain, **4**, 379 (*Neumann*). — Infl. de Au colloïd. sur la réduct. du nitrobenzène par H, **4**, 393 (*Paal, Gerum*). — Applic. au développement de l'image sur $AgBr$, **4**, 411 (*Weisz*). — Sép. électrol. de Pt, Pd, **4**, 558 (*Langness*). — Div. membranes, **4**, 747 (*Bigelow, Gemberling*). — Electrol. des sol. de chlorure et de cyanure double de K. Dissol. et passivité des amodes d'or, **4**, 772 (*Coehn, Jacobsen*). — Sensibilité de div. réactions, **4**, 831 (*Emich*). — Germes amicroscopiques d'or. Ption de Ag par Au colloïd., **4**, 1031 (*Zsigmondy*). — Prép. et propr. des bromures diéthylaurique, aminodiéthylaurique et du dibromure éthylaurique, **4**, 1101 (*Pope, Gibson*). — Anal. électrol. et dépôt galvanique, **4**, 1110 (*Bancroft*). — Alliages Zn-Au, Sn-Au, **4**, 1174 (*Pouchine*). — Infl. de Au colloïd. sur la sécrétion gastrique, **4**, 1376 (*Feigl, Rollett*). — Infl. de Au colloïd. sur l'act. de la pepsine sur l'édestine, **4**, 1377 (*Pincus-sonn*). — Réduct. de $AuCl^3$ par le charbon de bois, **4**, 1401 (*Avery*). — Dos. dans les minerais de Tc , **4**, 1532 (*Borrowman*).
- OR-DIÉTHYLE. Prép. et propr. du bromure et du bromure ammoniacal, **4**, 1101 (*Pope, Gibson*).
- OR-ÉTHYLE. Prép. et propr. du dibromure, **4**, 1101 (*Pope, Gibson*).
- ORANGE II. Teinture de l'indol, **3**, 924 (*Sisley*). — Examen ultramicroscopique des sol., **3**, 1091 (*Pellet-Jolivet, Wild*). — Réact. avec les acides, **4**, 1295 (*Veley*).
- ORANGÉ G. Réduct. par l'hydrosulfite de Na, **4**, 1225 (*Grandmougin*).
- ORANGÉ OR. Toxicité, **4**, 624 (*Meyer*).
- ORANGES. Maturité, **4**, 626 (*Bigelow, Gore*).
- ORCACÉTOPHÉNONE Voy. p-TOLYLACÉTONE (MÉTHYL-), dér. dioxy-2.6.
- ORCACÉTOPHÉNONE (Iso-). Voy. o-TOLYLACÉTONE (MÉTHYL-), dér. dioxy-3.5.
- ORCINE. Act. sur la gélatine, **3**, 745 (*Lumière, Seyewetz*). — Réact. color. avec les ald. p-diméthylaminobenzoïque, p-oxybenzoïque, cinnamique, **3**, 1040 (*Feig*). — Applic. à la rech. des pentoses, **3**, 1157 (*Pieraerts*). — Form. à part de l'ac. cétrique, **4**, 1637 (*Simon*). — Act. des réact. de Nessler, Sachsse, Knapp, **4**, 1653 (*Rosenthaler*). — Dos. dans les lichens, **4**, 1656 (*Watt*).
- (Nitro-) (Tri-). Prép. à part du tétranitro-m-crésol, propr., **3**, 796 (*Blankensma*).
- β -ORCINE. Form. à part de l'ac. ar-morique, **4**, 1231 (*Hesse*).
- ORIGANOL. Ident. avec le terpinénol, **4**, 25 (*Wallach, Bædecker*). — Constit., **4**, 26 (*Semmler*).
- OROTIQUE (Ac.). Non ident. avec l'ac. uracile-carbonique-5, **4**, 819 (*Wheeler, Johnson, Johns*).
- OS. Compos. et propr. de la moelle des os de bœuf, **4**, 1578 (*Nerking*).

OSMIUM. Hydrol. des sels, **3**, 89 (*Rosenstiehl*). — Act. de l'ac. osmique sur les sol. d'iodures, **4**, 298 (*Orlow*). — Déc. de H^2O^2 par Os colloïd., **4**, 392 (*Paal, Amberger*). — Réduct. du nitrobenzène par H et Os colloïd., **4**, 393 (*Paal, Gerum*). — Act. de C^2H^2 sur le peroxyde, **4**, 1401 (*Makowka*).

OSMOSE. Perméabilité de div. membranes en fonction de la pression et de la temp., **4**, 962 (*Bigelow*). — Anneaux de diffusion, **4**, 1026 (*Liesegang*). — Pression osmotique des sol. conc. et lois des sol. parfaites **4**, 1293 (*Lewis*).

OXALACÉTIQUE (Ac.). Transf. de l'éth. en dioxosuccinate, **3**, 23 (*Wahl*). — Form. de l'éth. par cond. de l'éth. bromacétique avec l'éth. oxalique et Zn, **3**, 610 (*Marquis*). — Transf. de l'éth. en C^2O^2 , **4**, 432 (*Diels, Meyerheim*). — Cond. avec l'urée, **4**, 822 (*Wheeler*).

OXALACÉTIQUE (MÉTHYL-) (Ac.). Form. de la *p*-tolylimide à part. de la *p*-tolylimide *p*-toluidocitraconique; propr., **4**, 252 (*Fichter, Tschudin*).

OXALHYDROXAMIQUE (Ac.). Prép. et propr. du 3^e isom., sels, **4**, 1405 (*Paolini*).

OXALIQUE (Ac.). Teneur dans la tomate, **3**, 48 (*Albahary*). — Act. sur les comp. indoxyliques urinaires, **3**, 84. — Rôle dans la recherche de l'indican dans l'urine, **3**, 233 (*Nicolas*). — Form. par oxydat. manganique de l'acétone, **3**, 260-265 (*Fournier*). — Form. par oxydat. du cyclohexanol, **3**, 439 (*Bouveault, Locquin*). — Cond. des éth. méthyl., propyl., isobutyl., amyl., et phénylique avec la diméthylaniline et $AlCl^3$, **3**, 477 (*Guyot, Marcotte*). — Cond. de l'éth. avec l'éth. bromacétique et Zn, **3**, 610 (*Marquis*). — Sép. qualit., **3**, 622 (*Caron, Raguet*). — Sel double de K et Am, **3**, 725 (*Barbier*). — Prép. et propr. du chlorure et de l'anhyd. oxaléthyliques, **3**, 799 (*Mol*). — Déc. catalyt. de l'éth. éthyl. et de l'ac., **3**, 802, 803, 826, 828 (*Senderens*). — Cond. de l'éth. avec l'éth. méthylsuccinique, **3**, 806 (*Blaise, Gault*). — Act. de div. sels sur le sel de Pb, **3**, 929 (*Cantoni, Mauri*). — Act. de l'éth. et de C^2H^2ONa sur les dér. thioacétylés de l'aniline, la *p*-toluidine, la *m*-xylylidine et la β -naphtylamine, **4**, 137 (*Ruhemann*). — Accumulat. du sel de Ca dans l'écorce des eucalyptus, **4**, 178 (*Smith*). — Comb. de $MgBr^2$ et MgI^2 avec l'éth. éthyl., **4**, 192 (*Ameschutkine*). — Hydrol. du sel d'Am, **4**, 200 (*Naumann, Rucker*).

— Cond. de l'éth. avec l'éth. méthyl. de la monoxime du diacétyl, avec l'acétylméthylcarbinol, **4**, 577 (*Diels, Stern*). — Form. d'ac. hydrazino-oxalique et benzylidène-hydrazino-oxalique à part. de l'ac. tétrazine-dicarb.-3.4. Propr., **4**, 605 (*Curtius, Darapsky, Muller*). — Comb. avec la caséine, **4**, 608 (*Long*). — Cond. avec la cyclohexanone, **4**, 605 (*Kotz, Michels*). — Form. du bromure à part. du dibromo-diodoéthylène, **4**, 773 (*Lawrie*). — Form. par act. de l'acétate de Cu sur div. hexoses, **4**, 776 (*McLeod*). — Cond. de l'éth. avec l'éth. diglycolique, **4**, 813 (*Johnson, Johns*). — Prod. d'add. de l'éth. avec la ψ -éthylthiourée, **4**, 823 (*Wheeler*). — Cond. de l'éth. avec l'acétone, **4**, 1120 (*Clark*). — Form. par oxydat. de l'ald. acétique de l'acétone, **4**, 1125 (*Denis*). — Comb. de la diamidoxime avec Ni, **4**, 1210 (*Tchougaeff, Surenjanz*). — Coeff. de partage, C^2 d'équil. et conduct. des sol. salines, **4**, 1236 (*Chandler*). — Entrainement des oxalates solubles par les oxalates des terres rares, **4**, 1302 (*Baxter, Daudt*). — Sel de Zr, **4**, 1400 (*Rosenheim, Frank*). — Prép. et propr. du prod. de cond. de la dihydrazide avec l'éth. acétylacétique, **4**, 1408 (*Bulow, Lobeck*). — Prod. de cond. de l'oxalo-dihydrazone-bis-acétylacétique avec le diazobenzène, **4**, 1417 (*Bulow*). — Réduct. de l'éth., **4**, 1605 (*Traube*).

— (*Chloro-*) (*Di-*) (Ac.). Act. de la chaleur et de C^2H^2ONa sur les phénylamides des éth. méthyl. et éthyl., **4**, 122 (*Lander*).

OXALIQUE (SEMI-ORTHO-) (Eth.). Prép. et propr. des semiorthoxalates anilido-triéthyl. et triméthylque, **4**, 123 (*Lander*).

OXALSUCCINIQUE (Eth.). Transf. en ac. α -cétoglutarique, **3**, 806 (*Blaise, Gault*).

OXALSUCCINIQUE (MÉTHYL-2-) (Eth.). Prép. par cond. de l'éth. oxalique avec l'éth. méthylsuccinique, **3**, 806 (*Blaise, Gault*).

OXALSUCCINIQUE (PROPYL-2-) (Eth.). Prép. à part. de l'éth. oxalsuccinique, **3**, 806 (*Blaise, Gault*).

OXALURIQUE (Ac.). Form. par oxydat. de la xanthine, **4**, 1085 (*Behrend, Offe*).

OXALURIQUE (ETHYL-) (Ac.). Form. par oxydat. de l'éthyl-1 et de l'éthyl-3-méthyl-4-uracile, **4**, 1084 (*Behrend, Hæbel*).

OXALURIQUE (FORMYL-) (Ac.). Form. par oxydat. des oxy-4, nitro-4 et

amino-4-uraciles, sel de K, 4, 1085 (*Behrend, Offe*).

OXALYLAMINO-ACÉTIQUE (Ac.). Form. par oxydat. de l'ac. glycyllamino-acétique, sel de Ca, hydrol., 4, 1488 (*Kraemer*).

OXANIL-HYDROXAMIQUE (Ac.). Form. à part. du phényl-1-oxy-5-triazol-1.2.3, propr., constit., chlorure, anilide, 4, 328, 329 (*Dimroth, Taub*).

OXANILIDE (VINYLIDÈNE-). Act. sur les dér. organo-Mg; form. de dicétones- α , 4, 3 (*Tchougacof*).

OXAZINE (MÉT-) (HYDRO-) (TÉTRA-) (ISOBUTYL-6-DIMÉTHYL-1.4). Form. par cond. de CH^2O avec le méthylamino-4-isoexylméthylcarbinol, chloraurate, iodométhylate, 4, 106 (*Kohn, Giacomini*).

— — — (ISOPROPYL-6-DIMÉTHYL-1.4). Form. par cond. de CH^2O avec le méthylamino-4-isoamylméthylcarbinol, propr., chloraurate, chloroplat., iodométh., 4, 105 (*Kohn*).

— — — (PHÉNYL-6-DIMÉTHYL-1.4). Form. par cond. de CH^2O avec l'alc. phényl-1'-méthylamino-1'-butylique-2. Propr., chloraurate, 4, 105 (*Kohn*).

OXAZINE-CARBONIQUE (Di-) (Ac.). Prép. de l'amide, constit., 3, 30, 31 (*Wahl*).

OXAZOL (HYDRO-1.5-) (Di-) (PHÉNYL-2-MÉTHYL-5). Form. du dér. oxy-2' à part. de l'allylsalicylamide, 4, 320 (*Diels, Beccard*).

OXAZOLINE (Is-) (ETHYL-3). Form. à part. de la β -chlorodiéthylcétone. Propr., chloroplat., 3, 276 (*Mairel*).

— — (MÉTHYL-3). Prép. à part. de la méthyl- β -chloréthylcétone. Propr., 3, 276 (*Mairel*).

— — (PROPYL-3). Form. à part. de la β -chloréthylpropylcétone. Propr., 3, 276 (*Mairel*).

OXAZOLONE-5 (Is-) (CYCLOHEXYL-3). Prép. par cond. de l'hydroxylamine avec les éth. hexahydrobenzoylacétiques. Propr., 3, 962 (*Wahl, Meyer*).

— — (PHÉNYL-3). Prép. et propr. des prod. de cond. avec div. ald., avec la nitrosodiméthylaniline, 3, 951, 955 (*Wahl, Meyer*). — Form. du dér. isonitrosé-4 à part. du nitrile α -isonitroso- β -nitrosiminophénylpropionique, 4, 247 (*Lublin*). — Form. à part. de l'hydroxamoxime-hydrate de l'ac. β -hydroxylaminophénylpropionique, 4, 249 (*Posner*).

— — (p-TOLYL-3). Form. du dér. isonitrosé-4 à part. du nitrile α -isonitroso- β -nitrosiminop-tolylpropionique; propr., 4, 247 (*Lublin*).

OXAZOLONE-5-CARBONIQUE-3 (Is-) (Ac.). Form. de l'éth. oximiné-4 à part. de

l'éth. dioximinosuccinique. Prop., 3, 27, 32 (*Wahl*).

OXAZONE (MÉT-) (BENZO-) (PHÉNYL-). Form. par cond. de la salicylamine avec l'ald. benzoïque. Relations avec les 2-benzylidène-salicylamides, 1, 942 (*Titherley*).

OXAZONE (NAPHT-). Prép. du dér. aminé à part. du diamino-2.4-naphtol. Propr., 4, 553 (*Nietzki, Becker*).

OXAZONE-DISULFONIQUE (NAPHT-). Ac. Form. du dér. diaminé à part. de l'ac. diamino-2.4- β -naphtol-sulfonique-6, 4, 553 (*Nietzki, Becker*).

OXDIAZINE-1.2.5 (BENZOYL-6-PHÉNYL-4). Form. du dér. oxy-4 à part. de l'isonitrosoacétophénone; propr. dér., 4, 1649, 1650 (*Diels, Sasse*).

OXDIAZINE-1.2.5 (PHÉNYL-6-MÉTHYL-4). Prép. du dér. oxy-4 par cond. de β -syn benzaldoxime avec l'isonitrosoacétone. Propr., iodométh., 4, 1649, 1650 (*Diels, Sasse*).

OXIMES. Transf. en ald. ou cétones par HCl et CH^2O , 4, 453 (*Lapworth*).

OXYDASES. Voy. DIASTASES.

OXYDASES (PER-). Sels minéraux jouant le rôle de peroxydases, 3, 527 (*Wolff*). — Act. de la lumière sur la peroxydase du raifort, 4, 1375 (*Jamada, Jodlbauer*). — Théorie de l'act. spécifique. Act. de l., 4, 1528. — Act. de l'hydroxylamine de l'hydrazine, de CNH , 4, 152 (*Bach*). — Peroxydases de la beterrave, 4, 1527 (*Ernest, Berger*).

OXYGÈNE. Transf. en ozone par effluat. à basse temp., 3, 520 (*Brian, Durand*). — Attraction par les combustibles, 3, 573 (*Meunier*). — A. sur NO, 4, 56 (*Lunge, Berl*). — Infl. de la lumière ultraviolette. transf. en ozone. Act. de cette lumière sur le mél. O + CO, 4, 7 (*Chapman, Chadwick, Ramsbottom*). — Form. par act. de l'émanation d. Ra sur l'eau, 4, 73 (*Ramsay*). — Dos. de O dissous dans l'eau, 4, 333 (*Cronheim*). — Solub. de SO^2H^2 conc. et dilué, 4, 37 (*Christoff*). — Act. sur MoF_6 , 4, 429 (*Ruff, Eisner*). — Act. sur Fe en prés. de H^2O , 4, 570 (*Walker, Cederholm, Bent*). — Act. sur Cu, Zn, Sn, les alliages Zn-Cu, Sn-Cu, 4, 571 (*Jordis, Rosenhaupt*). — Temp. de combust. des mél. H + H + CO + O, H + O + N, CO + N, 4, 751, 752 (*Falk*). — R. dans la product. des spectres flamme, 4, 885 (*Fredenhagen*). — Comb. d'O de div. provenances, NO, 4, 890, 891 (*Mandl, Russ*). — Act. de la lumière ultraviolette sur le mél. avec CO. avec HCl, 4, 9.

Thiele. — Act. sur SO^2 en prés. le Fe^{O^2} , **4**, 1032 (*Keppeler*). — Infl. de O comprimé sur la déc. catalyt. de H^{O^2} , **4**, 1112 (*Spear*). — Relat. entre le coeff. de solub. et le rottement interne, **4**, 1283 (*Trautz, Tenning*). — Solub. dans le benzène. Infl. sur les chlorurat. photochimiques, **4**, 1296, 1297 (*Luther, Goldberg*).

ONE. Form. par act. de l'effluve sur O à basse temp., **3**, 520 (*Briner, Durand*). — Origine de l'ozone atm., **3**, 1175 (*Henriet, Bouyssy*). — Form. à part. de O sous l'infl. de la lumière ultraviolette, **4**, 70 (*Chapman, Chadwick, Ramsbottom*). — Act. sur les sels de Cu, **4**, 212 (*Moser*). — Applic. à l'oxydat. de la caséine; act. sur les ac. aminés, **4**, 332 (*Harries, Langheld*). — Act. sur l'ion I, **4**, 421 (*Bray*). — Act. sur Ag et Hg, **4**, 430 (*Manchot, Kampschulte*). — Infl. sur la comb. de O avec NO , **4**, 891 (*Mandl, Russ*). — Act. sur le térébenthène (exp. de cours), **4**, 937 (*Harries*). — Act. sur div. bases caract. acide, **4**, 966 (*Manchot, Kampschulte*). — Absence de propr. acides, **4**, 1033 (*Manchot*). — Act. sur div. comp. non saturés, **4**, 1334 (*Molinari*).

P

PALLADIUM. Act. sur NaOCl , **3**, 537 (*Brochet*). — Comb. avec Si, **3**, 1178 (*Lobeau, Jolibois*). — Déc. de H^{O^2} par Pd colloïd., **4**, 392 (*Paal, Amberger*). — Réduct. du nitrobenzène par H et Pd colloïd., **4**, 393 (*Paal, Gerum*). — Infl. sur l'act. de l'ozone sur Ag, **4**, 431 (*Manchot, Kampschulte*). — Dos. électrol. avec anode rotat., sép. de Au, **4**, 558 (*Langness*). — Dér. de l'oxime de la benzoylpyridine, **4**, 944 (*Tchougach*). — Emploi comme catalyseur dans l'anal. élém. organique, **4**, 957 (*Jacobsen, Landesen*). — Rôle dans la réduct. de l'ac. oléique, **4**, 987 (*Fokine*). — Emploi dans la combust. simplifiée, **4**, 1020 (*Dennstedt*). — Comb. avec la triméthylène-diamine, **4**, 1208 (*Tchougach*). — Infl. de Pd colloïd. sur la sécrétion gastrique, **4**, 1376 (*Feigl, Rollett*). — Act. de NH^3 , **4**, 1395 (*Henderson, Galletly*). — Hydrure colloïdal, **4**, 1401 (*Paal, Gerum*).

PALMITIQUE (Ac.). Form. de l'éth. par alcoololyse de l'huile de lin, **3**, 1007 (*Haller*). — Hydrol. du sel de Na, **4**, 3 (*Holde, Slawarz*); **4**, 225 (*Cohn*) (*Holde, Schwarz*). — C^o d'éthérification. par $\text{CH}^{\text{O}^2}\text{OH}$, **4**, 853 (*Sudborough, Gittins*). — Teneur dans l'huile de graines de nerprun, **4**, 908 (*Krassousky*). — Prés. dans le morinda longiflora, **4**, 1009 (*Barrowcliff, Tutin*). — Prés. du glycéride dans le micromeria chamissonis, **4**, 1153 (*Power, Salway*). — Digestion de l'ac. et du sel de Na dans l'organisme, **4**, 1342 (*Levites*). — Extract. de l'huile de foie de morue, **4**, 1480 (*Bull*). — Prés. dans la moelle des os de bœuf, **4**, 1578 (*Nerking*). — Prés. dans l'amande de sapindus rarak D. C., **4**, 1636 (*May*).

— (Oxy-) (Di-). (Ac.). Form. à part. de l'ac. non saturé $\text{C}^{\text{H}^{\text{O}^2}}\text{O}$ de l'huile de foie de morue. Propr., **4**, 1480 (*Bull*).

— (Oxy-) (Tri-). (Ac.). Form. par oxydat. de l'ac. aleurétique. Propr., **4**, 60 (*Endemann*).

PANCRÉATIQUE (SUC). Act. sur la pepsine en prés. de sels de Ca, **3**, 47 (*Delezenne, Mouton*). — Act. sur div. polypeptides, **4**, 349 (*Fischer, Abderhalden*). — Act. sur l'hémolyse du venin de cobra; comb. avec l'antitoxine et la lécithine, **4**, 355 (*Teruuchi*).

PAPAÏNE. Act. sur la tétanine, **3**, 2 (*Tiffeneau, Marie*). — Digest. de l'ovalbumine, act. de HCl , **4**, 350 (*Sachs*). — Toxicité, propr., **4**, 1574 (v. *Steinitzer*).

PAPIERS. Examen microscopique, **3**, 1080 (*Collin*). — Papiers modernes: préparat., essai, **4**, 1467 (*Fritzche*). — Dos. de la gélatine, **4**, 1663 (*Cross, Bevan, Briggs*).

PARABANIQUE (Ac.). Form. à part. du prod. d'oxydat. de l'ac. urique en prés. de NH^3 , **4**, 715 (*Denicke*).

— (Imino-) (Ac.). Form. à part. du prod. d'oxydat. de l'ac. urique en prés. de NH^3 , **4**, 715 (*Denicke*).

— (Imino-) (Di-) (Ac.). Form. à part. du prod. d'oxydat. de l'ac. urique en prés. de NH^3 , **4**, 715, 716 (*Denicke*).

PARAFFINE. Paraffine du puits de Laidysmith, **4**, 632 (*Bedson*). — Fractionnement dans le vide cathodique, **4**, 1475 (*Krafft*).

PARALYSOL. Composition, **4**, 1597 (*Flury*).

PARELLIQUE (Ac.). Prés. dans div. lichens; propr., **4**, 1233 (*Hesse*).

PATELLARIQUE (Ac.). Non individualité, **4**, 1233 (*Hesse*).

- PATRONITE.** *Syn.* Sulfure de vanadium.
PEAUX. Teneur normale en eau, **3, 2**
 — Rôle et dos. de l'eau, **3, 166, 171** (*Nicolardot*).
PECTINE (AMYL-). Extract. de l'amidon. Propr., **3, 1007** (*Gatin-Gruszewska*).
PECTIQUE (PARA-) (Ac.). Prés. d'ac. lévogyre dans la betterave. Propr., **3, 601-604** (*Weisberg*).
PEINTURE. Emploi de mat. color. org. artif., **4, 382** (*Eibner*). — Act. de la lumière solaire, **4, 1469** (*Toch*).
PÉLARGONIQUE (Ac.). C¹⁰ d'éthérifcat. par CH³OH, **4, 853** (*Sudborough, Gittino*). — Non transf. en acétone dans le foie, **4, 1447** (*Embsen*).
PÉLARGONIQUE (Ald.). Pt. de f. de la semicarbazone, **4, 433** (*Harries, Turk*).
PENTADIÈNE-1.3. Form. par act. de NO²H sur la pentaméthylène-diamine-1.5, **4, 238** (*Demjanow, Dojarenko*).
PENTADIÈNE-1.4. Form. par act. de NO²H sur la pentaméthylène-diamine-1.5, **4, 238** (*Demjanow, Dojarenko*).
PENTAMÉTHYLÈNE-DIAMINE. Act. de NO²H, **4, 237, 238** (*Demjanow, Dojarenko*). — Nitrophénates div., **4, 439** (*Hantzsch*). — Prép. et propr. du sulfhydrate et du carbamate, **4, 1404, 1405** (*Peters*).
PENTANE. Pt. de f., **4, 291** (*Guttmann*). — Solub. dans CO² liq., **4, 398** (*Buchner*).
 — (Bromo-1.4-) (Di-). Act. de div. amines sec., **4, 1554** (*Solonina*).
 — (Bromo-1.5-) (Di-). Cond. avec la pipérazine, **4, 188** (v. *Braun*). — Act. du phénate de K, **4, 321** (v. *Braun, Muller*). — Cond. avec div. bases arom., **4, 1217, 1218** (*Scholtz, Wassermann*). — Dér. dimagnésien (priorité), **4, 1310** (v. *Braun*). — Act. de div. amines sec., **4, 1554** (*Solonina*).
 — (Iodo-2-) Prép. à part. du méthyl-propylcarbinol, cond. avec l'éth. acétylacétique sodé, **4, 221** (*Clarke*).
 — (Iodo-1.5-) (Di-). Cond. avec la pipérazine, **4, 188** (v. *Braun*).
 — (Uréino-2.4-) (Di-). Form. par cond. de l'acétylacétone avec l'urée. Propr., nitrate, **3, 1053** (*de Haan*).
PENTANE (CÉTO-) (TRI-). Bis-méthyl-phénylhydrazone et bis-p-bromo-phénylhydrazone, **4, 687** (*Sachs, Herold*).
PENTANE (ISO-). Mesures calorimétriques, **4, 389, 390** (*Schukarew*).
 — (Bromo-1.2-) (Di-). Form. par act. de la chaleur sur le dér. di-bromé-2.3, **4, 1041** (*Kutscherow*).
 — — (Bromo-1.3-) (Di-). Form. par act. de la chaleur sur le dér. di-bromé-2.3, **4, 1041** (*Kutscherow*).
 — — (Bromo-1.4-) (Di-). Form. par act. de la chaleur sur le dér. di-bromé-2.3. Propr., **4, 1041** (*Kutscherow*).
 — — (Bromo-2.3-) (Di-). Act. de la chaleur, **4, 1041** (*Kutscherow*). — Act. de div. amines sec., **4, 1554** (*Solonina*).
 — — (Chloro-1-nitro-2-) Prép., propr., **4, 1119** (*Konovalof*).
 — — (Nitro-1-) Cond. avec i-C³H⁷ ZnI, **4, 1317** (*Bewad*).
PENTANE - TÉTRACARBONIQUE (ISO-) (Ac.). [ETHYL-2-PROPANE-TÉTRACARBONIQUE-1.1.3.3]. Prép., propr., act. de I sur le dér. disodé, **4, 933, 934** (*Kœtz*).
PENTANE-TÉTROL-1.2.3.5. Prép., propr., tétrabenzate, **4, 1313** (*Kilian, Sautermeister*).
PENTANE-TRICARBONIQUE-1.2.5 (Ac.). Prép. à part. de l'ac. cyclopentanone-carbonique-2-acétique-2. Propr. éth. méthyl. et éthyl., **4, 708** (*Koltz, Schuler*).
PENTANE-TRICARBONIQUE-1.3.5. (ACÉTYL-3-) (Ac.). Prép. par cond. de l'éth. β-acétylglutarique avec l'éth. β-iodopropionique. Propr., transf. en ac. γ-acétylpimélique, **4, 937** (*Perkin, Simonsen*).
PENTÉNOÏQUE-2 (Ac.). C¹⁰ d'éthérifcat., **4, 78** (*Sudborough, Thomas*).
PENTÉNOÏQUE-3 (Ac.). C¹⁰ d'éthérifcat., **4, 78** (*Sudborough, Thomas*).
PENTÉNOÏQUE-4 (Ac.). C¹⁰ d'éthérifcat., **4, 78** (*Sudborough, Thomas*).
PENTINE (ISO-) [ISOPROPYLACÉTYLÈNE]. Cond. du dér. bromo-magnésien avec le chloral, l'ald. benzoïque, la menthone, l'éth. bichloré, le formiate d'éthyle, CO². Prép. et propr. du dér. α-diodé, **4, 1543, 1544** (*Kalinine*).
PENTINE-4-CARBONIQUE-2 (Ac.). Prép. propr., **4, 117** (*Perkin, Simonsen*). — Form. à part. de l'éth. méthyl-γ-bromallylacétylacétique, **4, 118** (*Gardner, Perkin*).
PENTINIQUE (Ac.). [ALLYLÉNYLMÉTHYL-CARBINOL.] Prép. du dér. ω-trichloré par cond. du chloral avec le bromallylène-Mg. Propr., acétate, **4, 1544** (*Koutcherof*).
PENTINOÏQUE-4 (Ac.). Prép. à part. de l'ac. propargymalonique, **4, 117** (*Perkin, Simonsen*). — Form. à part. de l'éth. γ-bromallylacétique. Propr., **4, 118** (*Garden, Perkin*).
PENTOSANES. Pentosanes du thé de Java et du cacao, **4, 1531** (*Maurenbrecher, Tollens*).

- PENTOSANES (MÉTHYL-).** Dos par transf. en méthylfurfurol, **4**, 464 (*Mayer, Tollens*).
- PENTOSÉS.** Rech. au moyen de la phloroglucine, **3**, 348 (*Seillière*). — Diagnose par l'orcine chlorhydrique, **3**, 1157 (*Pieraerts*). — Sép. des méthylpentoses, **4**, 733 (*Jolles*). — Pentose de l'extrait de viande et de l'ac. inosique, **4**, 1347 (*Bauer*). — Pentose des octopodes, **4**, 1443 (*Henze*). — Pentoses provenant de l'hydrol. de l'ac. guanylique, **4**, 1580 (*Levenne, Mandel*).
- PENTOSÉS (MÉTHYL-).** Déterm. quantit., sép. des pentoses **4**, 732 (*Jolles*).
- PÉONOL.** Cond. avec l'ald. cuminique, **4**, 504 (*Kostanecki*).
- PEPSINE.** Hydrol. par HF, **3**, 612, 762, 885, 1151 (*Hugouenq, Morel*). — Dos. d'après Volhard, **4**, 342 (*Kuerner*). — Act. sur les coagulogènes, **4**, 344 (*Laurow*). — Ident. avec la chymosine, act. sur la caseïne, **4**, 1350, 1351 (*Gewin*). — Infl. de div. colloïdes sur l'act. de la pepsine sur l'édésine, **4**, 1377 (*Pincussohn*). — Act. sur le sérum, **4**, 1580 (*Jacoby*).
- PEPTIDES (POLY-).** Form. d'ac. homogénitiques à part. de div. polypeptides dans l'org. des alcaptonuriques, **4**, 376 (*Alderhalden, Bloch, Ronn*). — Dédoubl. par le plasma et le sérum de cheval, **4**, 1339 (*Alderhalden, Oppler*). — Dédoubl. par le plasma de sang de bœuf, **4**, 1441 (*Alderhalden, Mc Lester*). — Dédoubl. par les globules rouges, **4**, 1441 (*Alderhalden, Manwaring*). — Dédoubl. par les sucs de cristallin et de cerveau, **4**, 1441 (*Alderhalden, Lussana*). — Dédoubl. par le suc de champignons **4**, 1442 (*Alderhalden, Rilliet*). — Dédoubl. diastasiq., **4**, 1443 (*Alderhalden, Kœlker*).
- PEPTONES.** Act. du suc pancréatique préalablement soumis à l'act. des sels de Ca. sur la peptone de Witt, **3**, 47 (*Delezenne, Mouton*). — Compos. des peptones pepsiques du sang ptées par l'iodomercure de K., **4**, 50 (*Raper*). — Act. sur l'éth. acétylacétique, **4**, 301 (*Pollak*). — Solub. dans la formamide et l'acétamide, **4**, 1280 (*Ostromisslensky*). — Dédoubl. par la trypsine, **4**, 1357 (*Henriques*). — Hydrol. de l'arginine-histidine-peptone, **4**, 1444, 1445. — Sép. des peptones trypsiques, **4**, 1445 (*Rogozinski*).
- PERGLUTYLE.** Composit., **4**, 1597 (*Flury*).
- PERSÉITE.** Oxydat. par la bactérie du sorbose, **3**, 883 (*Bertrand*).
- PERSÉULOSE.** Prep., propr. **3**, 883 (*Bertrand*).
- PÉRUESTON.** Composit., **4**, 1597 (*Flury*).
- PÉRUFORMESTON.** Composit., **4**, 1597 (*Flury*).
- PÉTROLES.** Pt de solidificat. de la gazoline, **4**, 61 (*Cabot*). — Composit. des pétroles de galicie, **4**, 61 (*Zaloziecki, Haussmann*). — Extract. du diisopropyle, **4**, 98 (*Kononov*). — Act. optique de div. pétroles, **4**, 299 (*Zaloziecki, Klarfeld*). — Act. des vap. de ligroïne sur la levure pressée, **4**, 376 (*Herzog, Harth*). — Composit. du pétrole de Bornéo, **4**, 431 (*Jones, Wootton*). — Huile du toit du gisement de Cockshead, **4**, 631 (*Hall*). — Prép. synthétique par distillat. des glycérides avec Zn, **4**, 932 (*Lowkowitzsch*). — Origine: form. par pyrogénat. d'ac. d-valérique avec l'ac. oléique, **4**, 1309 (*Neuberg*). — Pou. lubrifiant des huiles minérales, **4**, 1474 (*Mabery, Mathews*). — Prép. de pétroles optiquement actifs, **4**, 1601 (*Neuberg*).
- PHAROPHYTINE.** Extract. de la chlorophyll. Propr., hydrol, **4**, 1099, 1100 (*Willstaetter*).
- PHARMACUTIQUES (PRODUITS).** Progrès de l'industrie en 1907, **4**, 1597 (*Flury*). — Essai des prép. officinales à base de Hg, **4**, 1657 (*Rupp*).
- PHELLANDRENE.** Prés. dans l'essence d'estragon, **3**, 332 (*Daufresne*). — Dér. div. des phellandrènes synthétique et naturel: constit., **4**, 595 (*Kondakow, Schindelmeyer*).
- PHÉNACTINE.** Solub. dans div. solvants, **4**, 579 (*Seidell*).
- PHÉNACYLACTIQUE (DI-) (AC.).** Form. à part. de l'ac. benzoylacrylique, **3**, 1155 (*Bougault*).
- PHÉNACYLACTIQUE (PHÉNYL-) (ETH.).** Form. par cond. du chlorure β du phénylsuccinate de méthyle α avec le benzène et $AlCl_3$. Propr., **4**, 1061 (*Anschütz, Walter*).
- PHÉNANTHRENE.** Act. de l'an. sulfonitrique, **3**, 1118 (*Pictet, Karl*). — Solub. dans CO_2 liq., **4**, 398 (*Buchner*). — Temp. et pression critiques des sol. dans l'éther, **4**, 399 (*Centnerszwer, Pakalnet*). — Relat. entre la constit. et les propr. optiques, **4**, 651 (*Bruhl*). — Act. de l'ozone, **4**, 1385 (*Molinari*). — Hydrogénat., **4**, 1510 (*Schmidt, Metzger*).
- (Acétoxy-4.6-méthoxy-3-) (*Di*). — Form. à part. de l'oxydibromodihydro- α -méthylmorphiméthine, **4**, 1268 (*Vongerichten, Densdoff*).
- (Amino-8-diméthoxy-3.4-). Prép. à part. de l'ac. diméthoxy-3.4-phé-

- nanthrène - carbonique-8. Propr., uréthane, chlorh., transf. en oxy-8-diméthoxy-3.4-phénanthrène, 4, 539 (Schmidt, Mezger).
- (Amino-9-diméthoxy-3.4). Prépr., propr., 4, 538 (Knorr, Horlein).
- (Bromo-9). Picrate, 4, 1431 (Schmidt, Mezger).
- (Méthoxy-3.4.6-) (Tri-). Relat. avec le groupe de la morphine, 4, 1272 (Knorr).
- (Méthoxy-3.4.8-) (Tri-). Prépr., propr., picrate, 4, 533 (Schmidt, Einbeck, Spangenberg). — Synthèse, 4, 534 (Schmidt, Busch). — Form. à part. de l'iodométhylate de ψ -codéonone, propr., dér. dibromé, 4, 1261 (Knorr, Horlein). — Relat. avec le groupe de la morphine, 4, 1272 (Knorr).
- (Méthoxy-3.4-oxy-8-) (Di-). Prépr., propr., 4, 533 (Schmidt, Einbeck, Spangenberg).
- PHÉNANTHRÈNE (HYDRO-) (DÉCA-). Prépr., propr., 4, 1511 (Schmidt, Mezger).
- — (DODÉCA-). Prépr., propr., 4, 1511 (Schmidt, Mezger).
- PHÉNANTHRÈNE (HYDRO-9.10-) (Di-). Prépr., par hydrogénat. du phénanthrène, propr., picrate, 4, 1510 (Schmidt, Mezger).
- PHÉNANTHRÈNE (HYDRO-) (HEXA-). Obtention, 3, 182 (Breteau). — Prépr., propr., 4, 1511 (Schmidt, Mezger).
- PHÉNANTHRÈNE (HYDRO-) (OCTO-). Obtention, 3, 182 (Breteau). — Prépr., propr., 4, 1511 (Schmidt, Mezger).
- PHÉNANTHRÈNE (HYDRO-) (PER-). Non exist., 4, 1510 (Schmidt, Mezger).
- PHÉNANTHRÈNE (HYDRO-2.7.9.10-) (TÉTRA-). Constit., 4, 1430. — Prépr., propr., picrate, 4, 1510 (Schmidt, Mezger).
- PHÉNANTHRÈNE (HYDRO-4.5.9.10-) (TÉTRA-). Prépr., propr., picrate, 4, 1510 (Schmidt, Mezger).
- PHÉNANTHRÈNE - CARBONIQUE-8 (Ac.). Form. du dér. diméthoxylé-3.4 à part. de l'apomorphine, éth. éthyl., hydrazide, azide, transf. en amino-diméthoxyphénanthrène, 4, 533 (Schmidt, Einbeck, Spangenberg).
- PHÉNANTHRÈNE - CARBONIQUE-9 (Ac.). Prépr. du dér. triméthoxylé-3.4.8 à part. de l'ac. α -o-méthoxyphényl-amino-2-diméthoxy-3.4-cinnamique. Propr., transf. en triméthoxyphénanthrène, 4, 534 (Schmidt, Busch). — Propr. de l'éth., de l'hydrazide et de l'azide du dér. diméthoxylé-3.4. Transf. en amino-diméthoxyphénanthrène, 4, 538 (Knorr, Horlein).
- PHÉNANTHRÈNE-QUINONE. Couleur sol., 4, 291 (Hantzsch, Glover). Cond. avec le diamino-1.5-phénylméthyl-3-pyrazol, 4, 1096 (Michalis, Klopstock). — Cond. avec le no-2-oxy-4'-diphénylamine, 4, 110 (Ullmann, Fukui). — Act. de l'azote, 4, 1385 (Molinari). — Prépr. propr. de la dioxime et de ses dérivés, disodé, diméthylé, dibenzoylé et de son anhy., 4, 1430 (Schmidt, Sæll).
- (Bromo-2.7-) (Di-). Prépr. à part. du dibromophénanthrène. Prépr., propr., de la dioxime et de son dérivé diacétyle, 4, 1430, 1431 (Schmidt, Mezger).
- PHÉNAZINE. Form. par act. de l'anhydride acétique sur la dihydrophénazine, 4, 1156 (Chitchebina).
- PHÉNAZINE (HYDRO-) (Di-). Act. de l'anhydride acétique. Dér. acétyle, diacétyle. Constit., 4, 1156 (Chitchebina).
- PHÉNAZONIUM (NAPHTO-) (PHÉNYL-ISO-). Prépr. et propr. des sels du dér. hydroxylé 7. Propr. de la base hydroxylée-6, 4, 37 (Kehrmann).
- PHÉNAZONIUM (PHÉNAZIN-10-) (PHÉNYL-). Prépr. du chlorure et du nitrate du dér. oxy-4', propr., 4, 1156 (Ullmann, Fukui).
- PHÉNAZTRIUM (S-PHÉNÉTYL-). Prépr., propr. et dér. du dér. dinitro-3.7, 4, 1010, 1011 (Smiles, Hilditch).
- m-PHÉNÉTIDINE (Nitro-5-). Transf. éth. éthyl. de la nitro-3-résorcine, 3, 796 (Blanksma).
- (Nitro-2.4-) (Di-). Prépr. à part. de trinitro-2.3.4-phénétol, diazotat. — Prépr. et propr. du dér. n-méthylé, 3, 797 (Blanksma).
- p-PHÉNÉTIDINE. Nitrat. du dér. acétyle 3, 797 (Blanksma). — Act. sur le chlorure acéthylrodamine, 4, 236 (Wieland). — Transf. en éthoxyphénylrodamine, 4, 236 (Wagner). — Transf. en thionure par CS₂ et H₂O₂, 4, 315, 316 (Braun, Beschke). — Der. formylé, n-méthylé, n-méthylé-benzylé, n-allylé, 4, 579, 580 (Wedekind, Frerlich). — Dér. trichloracétyle, 4, 1612 (Spiegel).
- (Nitro-2.3-) (Di-). Prépr., propr., transf. en dinitro-phénétol, 3, 797 (Blanksma).
- PHÉNÉTOLE. Chél. d'add. à C⁶H⁵MgI, 4, 463 (Tschelintzeff). — Cond. avec le dinitro-thiodiphénylamine, 4, 110 (Smiles, Hilditch). — Act. de l'ozone, 4, 1385 (Molinari).
- (Azo-4.4-). Prépr., propr., 4, 1140 (Dreyer, Rotarski).
- (Azoxy-5-). Propr. des mél. et des sels org. de cholestérine et de

phytostérine, **4**, 1292 (*Lehmann*). — Propr., **4**, 1587 (*Rotarsky*). — Nature des mél. avec le p-azoxymisol, **4**, 1537 (*Rotiniantse, Rotarsky*).
 (Nitro-4-). Transf. en p-azophénétol, **4**, 439, 440 (*Drezer, Rotarsky*).
 (Nitro-2.3-) (Di-). Prép., nitrat., **3**, 797 (*Blanksma*).
 (Nitro-2.4-) (Di-). Prép. à part. de la dinitro-2.4-m-phénétidine. Propr., **3**, 797 (*Blanksma*).
 (Nitro-2.3.4-) (Tri-). Prép., act. de NH^3 , CH^3NH^2 etc., **3**, 797 (*Blanksma*).
 HÉNÉTOL (ISOPROPYL-4-). Prép., propr., **3**, 321 (*Behal, Tiffeneau*).
 HÉNÉTOL (PROPÉNYL-4-). Synth. par cond. de l'ald. p-éthoxybenzoïque avec MgICl^3H^2 . Propr., **3**, 306 (*Béhal, Tiffeneau*).
 HÉNÉTOL (PSEUDO-ALLYL-4-). Prép. par cond. du p-éthoxybenzoate d'éthyle avec MgICl^3H^2 . Propr., dimère, transf. en éthoxybenzylméthylcétone, **3**, 321 (*Béhal, Tiffeneau*).
 HÉNOL. Form. par hydrogénat. catalyt. de l'hydroquinone, **3**, 83 (*Sabatier, Mailhe*). — Act. sur la tyrosinase, **3**, 339 (*Bertrand*). — Act. sur la gélatine, **3**, 745 (*Lumière, Seyewitz*). — Transf. du sel de Na en salicylate, **3**, 798 (v. *Charente*). — Act. sur la p-toluidine en sol. benzénique, **3**, 1029 (*Vignon, Evieux*). — Cond. avec le diazobenzène, **3**, 1030 (*Vignon*). — Cond. avec l'épichlorhydrine. Prép. et propr. de l'éth. glycidique, cond. avec la p-toluidine, act. de Br. Cond. avec la dichlorhydrine, **4**, 8 (*Cohn, Plohn*). — Hydrol. du phénate de Na, **4**, 199, 200 (*Naumann, Muller, Lantelme*). — Act. de NH^3Cl , **4**, 308 (*Raschig*). — Cond. avec SOCl^2 et AlCl^3 , **4**, 439 (*Smiles, Bain*). — Coeff. de dilat. des mél. avec l'aniline, **4**, 468 (*Kremann, Ehrlich*). — Conduct. des sol. de HBr, **4**, 469 (*Archibald*). — Cond. avec CH^3O , éth. méthoxyméthyl., **4**, 490 (*Breslau, Piclet*). — Solub. du salicylate dans div. solvants, **4**, 579 (*Seidel*). — Cond. du sel de K avec div. bromures arom. en prés. de Cu, **4**, 670, 671 (*Ullmann, Sponagel*). — Cond. avec l'ac. chloro-2-méthoxy-6-benzoïque, **4**, 705 (*Ullmann, Panchaud*). — Miscibilité des sol. alcalines avec l'alc. octylique, le toluène, l'heptane, **4**, 739 (*Scheuble*). — Act. de CO^2NaH et CO^2 , transf. en ac. oxybenzoïques, **4**, 790 (*Brunner*). — Réduct. catalyt. sous pression, **4**, 846 (*Ipatiew*). — Cond. avec l'ac. o-benzoylbenzoïque, **4**,

1067 (v. *Baeyer, Diehl*). — Act. de PCl^3 , **4**, 1135 (*Autenrieth, Geyer*). — Oxydat. par MnO^2 du mél. avec l'o-phénylène-diamine, **4**, 1155, 1156 (*Ullmann, Fukui*). — Copul. avec le diazobenzène, **4**, 1219 (*Heller, Nøtzel*). — Cond. avec le benzile, **4**, 1223 (v. *Liebig, Keim*). — Affinité de fusion du salicylate en sol. alcool., **4**, 1281 (*Broustedt*). — Act. de l'ozone, **4**, 1385 (*Molinari*). — Sulfonat. à basse temp., **4**, 1492 (*Obermiller*). — Iodurat. en prés. de borax, **4**, 1557 (*Orlof*). — Tétracétylquinate, **4**, 1633 (*Echtermeier*). — Act. des réactifs de Nessler, Sachsse, Knapp, **4**, 1653 (*Rosenthaler*).
 — (Amino-2-). Cond. avec l'acétamino-6- β -naphtoquinone, **4**, 37 (*Kehrmann*). — Dér. acétylé, dibenzoylé, mono et di-p-nitrobenzoylés, mono et dibenzènesulfonyles. Prép., propr., **4**, 783 (*Tingle, Williams*). — Form. par réduct. de l'o-nitrophénol par l'hydrazine, **4**, 1213 (*Curtius, Bollenbach*). — Cond. avec l'amino-4 et l'acétamino-4-naphtoquinone, **4**, 1521, 1523 (*Kehrmann*). — Dér. trichloracétylé, **4**, 1613 (*Spiegel*).
 — (Amino-3-). Réduct. par SnO^2NaH , **4**, 1320 (*Goldschmidt, Eckardt*). —
 — (Amino-4-). Act. de la tyrosinase, **3**, 339 (*Bertrand*). — Form. par act. de NH^3Cl sur le phénol, act. de NH^3Cl , **4**, 308 (*Raschig*). — Cond. avec l'ac. β -naphtol-disulfonique-6.8 en prés. de SO^2NaH , **4**, 593 (*Bucherer, Seyde*). — Dér. acétylé, diacétylé, acétylbenzoylé, p-nitrobenzoylé, mono et di-m-nitrobenzoylé, benzènesulfonyle. Prép., propr., **4**, 783 (*Tingle, Williams*). — Form. par réduct. du p-nitrophénol par l'hydrazine, **4**, 1213 (*Curtius, Bollenbach*). — Form. par réduct. du benzène-azo-phénol à l'hydrosulfite de Na, **4**, 1225 (*Grandmougin*).
 — (Amino-2.4-) (Di-). Réact. color. avec div. ald. arom., **3**, 1043 (*Fleig*).
 — (Amino-2.4.6-) (Tri-). Form. à part. du tribenzène-azo-phénol, **4**, 6. (*Grandmougin, Freimann*). — Form. à part. du phénol-trisazobenzène. Dér. acétylé, benzoylé, **4**, 1219 (*Heller, Nøtzel*).
 — (Amino-2-dibromo-3.5-). Form. à part. de la dibromoquinone, diazide, propr., chlorh., diazotat., **4**, 306 (*Bamberger, Kraus*).
 — (Amino-2-dinitro-4.6-). Form. par réduct. de l'ac. picrique par NaSH , **4**, 242 (*Brandt*).
 — (Amino-4-dinitro-2.3-). Prép., dér. acétylé, diazotat., **4**, 914 (*Meldola, Hay*).

- (Amino-3-nitro-5-). Transf. en nitro-5-résorcine, **3**, 796 (Blanksma).
- (Amino-4-trinitro-2.3.5-). Diazotat., **4**, 914 (Meldola, Hay).
- (Amino-3.5-trinitro-2.4.6-) (Di-). Prép. à part. de la tétranitrorésorcine, propr., éth. éthyl., **3**, 797 (Blanksma).
- (Azo-4.4-). Form. de div. isom. à part. de la quinone-azine, propr., dér. acétylé et benzoylé, **4**, 583 (Willstaetter, Benz).
- (Bromo-2-). Cond. avec C^H^3COCl , **4**, 502 (Kostanecki, Lampe, Marschalk).
- (Bromo-4-). Act. de Mg, **4**, 1017 (Spencer, Stokes).
- (Bromo-3.5-) (Di-). Prép., propr., éth. méthyl., **3**, 796 (Blanksma).
- (Bromo-) (Penta-). Prép., propr., **3**, 796 (Blanksma).
- (Bromo-2.3.5-) (Tri-). Form. à part. du dér. aminé-2-dibromé-3.5; propr., **4**, 306 (Bamberger, Kraus).
- (Bromo-2.4.6-) (Tri-). Prép. et propr. de l'éth. glycidique, **4**, 8 (Cohn, Plohn). — Sels d'Ag chromoisom., constit., éth. éthyl., **4**, 862 (Torrey, Hunter).
- (Bromo-2.4.6-chloro-3-nitro-5-) (Tri-). Prép., propr., **3**, 796 (Blanksma).
- (Bromo-2.4.6-dichloro-3.5-) (Tri-). Prép., propr., **3**, 796 (Blanksma).
- (Bromo-2.4.6-dinitro-3.5-) (Tri-). Isom. des sels, **4**, 439 (Hantzsch).
- (Bromo-3-nitro-5-). Prép., propr., **3**, 796 (Blanksma).
- (Bromo-2.4-nitro-6-) (Di-). Form. à part. du dibromo-1.3-dinitro-4.5-benzène, **3**, 608 (Blanksma).
- (Bromo-2.3.4.6-nitro-5-) (Tétra-). Prép., propr., **3**, 796 (Blanksma).
- (Bromo-3-tétranitro-2.4.5.6-). Prép., propr., **3**, 796 (Blanksma).
- (Bromo-3.5-trinitro-) (Di-). Prép., propr., **3**, 797 (Blanksma).
- (Chloro-). Act. sur la gélatine, **3**, 745 (Lumière, Seyewetz).
- (Chloro-3.5-) (Di-). Prép., propr., éth. méthyl., **3**, 796 (Blanksma).
- (Chloro-2.4.6-) (Tri-). Prép., transf. en quinones chlorées, **3**, 563. — Prép., propr., act. de NO^2H , **3**, 579, 580, 581 (Léger). — Dos. par $TiCl^3$, **4**, 1020 (Knocht, Hibbert).
- (Chloro-3-nitro-5-). Prép., propr., **3**, 796 (Blanksma).
- (Chloro-3-tétranitro-2.4.5.6-). Prép., propr., **3**, 797 (Blanksma).
- (Chloro-3.5-trinitro-) (Di-). Prép., propr., **3**, 797 (Blanksma).
- (Diazo-2-). Act. de NH^3OH , **4**, 916 (Forster, Fiertz).
- (Bromo-4.6-) (Di-). Form. de l'anhyd. par act. de $NaOH$ sur le nitrate de tribromodiazobenzène, **4**, 306 (Bamberger, Kraus). — Propr., **4**, 689 (Henlo).
- (Diazo-3-). Act. de NH^3OH ou N^3H , **4**, 916 (Forster, Fiertz).
- (Diazo-4-). Act. de $NaOH$, **4**, 125 (Erban, Mebus). — Act. de NH^3OH , **4**, 126 (Forster, Fiertz).
- (Nitro-2-). Act. de l'isocyanate de phényle en prés. d'une trace de Na . Prép. de l'uréthane, **3**, 185 (Vallée). — Form. par act. de l'amalgame de Mg sur le nitrobenzène, **3**, 474 (Chavassieu). — Solub. dans CO^2 liq., **4**, 398 (Buchner). — Isom. des sels, **4**, 439 (Hantzsch). — Réduct. par l'hydrazine, **4**, 1213 (Curtius, Bollenbach). — Réduct. par $SnCl^2$, **4**, 1319 (Goldschmidt, Sunde). — Réduct. par SnO^2NaH , **4**, 1320 (Goldschmidt, Eckardt).
- (Nitro-3-). Isom. des sels, **4**, 439 (Hantzsch). — Réduct. par $SnCl^2$, **4**, 1319 (Goldschmidt, Sunde).
- (Nitro-4-). Act. sur la gélatine, **3**, 745 (Lumière, Seyewetz). — Isom. des sels, **4**, 439 (Hantzsch). — Réduct. par l'hydrazine, **4**, 1213 (Curtius, Bollenbach). — Réduct. par SnO^2NaH , **4**, 1320 (Goldschmidt, Eckardt).
- (Nitro-2.4-) (Di-). Form. par nitrat. de l'ac. *p*-oxybenzoïque, **3**, 591 (Reverdin). — Isom. des sels, **4**, 439 (Hantzsch). — Cond. avec l'urée, **4**, 597 (Kym). — Isomérisation, **4**, 1556 (Ostrowski).
- (Nitro-2.4.6-) (Tri-). Act. sur la gélatine, **3**, 745 (Lumière, Seyewetz). — Teinture de la soie. Form. des picrates d'anthracène, β -naphtol, indol, scatol, en sol. aq. acide, **3**, 884, 922, 925 (Sisley). — Chaleur de neutralisat. par div. bases arom. en milieu benzénique, **3**, 1019-1030 (Vignon, Evieux). — Propr. du picrate de glucinium; poids moléc., **4**, 89 (Glassmann). — Réduct. par $NaSH$, **4**, 242 (Brand). — Picrates de tryptophane et de phénylalanine, **4**, 322 (Mayeda). — Solub. dans l'eau, infl. de div. sels et non-électrolytes, **4**, 396, 397 (Levin). — Isom. des sels, **4**, 439 (Hantzsch). — Dos. au moyen du nitron, **3**, 618 (Busch, Blume). — Infl. sur la vit. d'inversion de la l-menthone, **4**, 1027 (Tubandt). — Picrate du bromo-9-phénanthrène, **4**, 1431 (Schmidt, Mezger).
- PHÉNOL (BENZÈNE-Azo-2.4.6-) (Tris-). Prép. propr., **3**, 1030 (Vignon). — Prép., réduct., **4**, 1219 (Heller, Nœtzel).
- PHÉNOL (ISOPROPÉNYL-4-). Prép. et propr. des dér. pentabromé-2.3.5

- ω . ω et tétrabromé-2.3.5. ω , dér. acétylé, **4**, 673, 674 (*Zincke*).
- PHÉNOL (ISOPROPYL-4-)**. Prépr., propr., **3**, 316, 317, 318 (*Béhal, Tiffeneau*). — Prépr. du dér. hexabromé-2.3.5. α . ω . ω , propr., dér. acétylé, dér. div., **4**, 673 (*Zincke*).
- PHÉNOL (MÉTHÉNYLANINOTHIO-)**. Prépr. à part. de l'ac. *o*-nitrophénylthioacétique, **4**, 17 (*Friedlaender, Chwala*).
- PHÉNOL (PROPÉNYL-4-)**. Synth. par cond. de l'ald. *p*-oxybenzoïque avec MgIC^2H^5 . Propr., **3**, 303, 304 (*Béhal, Tiffeneau*).
- PHÉNOL (PSEUDOAALLYL-4-)**. Prépr., méthylat., **3**, 315 (*Béhal, Tiffeneau*).
- PHÉNOLS**. Color. et constit. des éth. phénoliques, **4**, 292 (*Hantzsch*). — Solub. dans CO^2 liq., **4**, 398 (*Buchner*). — Isomérisie des sels de nitrophénols, **4**, 438 (*Hantzsch*). — Méthylat. par le sulfate diméthyl., **4**, 919 (*Decker, Koch*). — Phénols insol. dans les alcalis aqueux, **4**, 1321 (*Torrey, Kipper*). — Indice d'iode, **4**, 1656 (*Wake, Ingle*).
- PHÉNOL-SULFONIQUE-2 (Ac.)**. Prépr. par sulfonat. du phénol, sép. de l'isom. *p.*, sels div., **4**, 1492, 1493 (*Obermiller*).
- PHÉNOL-SULFONIQUE-4 (Ac.)**. Prépr. par sulfonat. du phénol, sép. de l'isom. *o*, sels div., **4**, 1492, 1493 (*Obermiller*).
- (*Bromo-2.6-*) (*Di-*). Prépr. et propr. du chlorure; act. de NaOH , **4**, 1411 (*Zincke, Glahn*).
- PHÉNOXY-ACÉTIQUE (Ac.)**. Cond. de l'éth. avec le formiate d'éthyle, **4**, 821 (*Johnson, Heyl*).
- PHÉNOXY-ACÉTIQUE (FORMYL-) (Ac.)**. Hydrazone, propr., **4**, 821 (*Johnson, Heyl*).
- PHÉNOXY- α -ACRYLIQUE (Ac.)**. Prépr. de l'éth. β -oxy, cond. avec la ψ -éthylthiourée, **4**, 821 (*Johnson, Weyl*).
- PHÉNOXY- ϵ -CAPROÏQUE (Ac.)**. Prépr. du nitrile, réduct., **4**, 321 (*Braun, Muller*).
- PHÉNOXY- γ -BUTYRIQUE (Ac.)**. Propr. de l'amide, **4**, 324 (*Braun, Beschke*). — Prépr. et propr. des dér. α -bromé et α -aminé, transf. en ac. α -amino- γ -oxybutyrique, **4**, 1485 (*Fischer, Blumenthal*).
- PHÉNOXY- γ -ÉTHYLMALONIQUE (Ac.)**. Prépr. et propr. du dér. α -bromé, **4**, 1485 (*Fischer, Blumenthal*).
- PHÉNOXY- η -HEPTYLAMINE**. Prépr., propr., dér., **4**, 321 (*Braun, Muller*).
- PHÉNOXY- ζ -HEPTYLIQUE (Ac.)**. Prépr. et propr. du nitrile, réduct., **4**, 321 (*Braun, Muller*).
- PHÉNOXY- ζ -HEXYLAMINE**. Prépr., transf. en dichloro-1.6-hexane, **4**, 321 (*Braun, Muller*).
- PHÉNOXY- α -PENTANE**. Prépr. du dér. bromé- η . Cond. avec CNK , **4**, 321 (*Braun, Muller*).
- PHÉNYLACÉTÉNYLCARBINOL (PHÉNYL-) (Di-)**. Prépr. par cond. du benzoyl-phénylacétylène avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$, **4**, 1147 (*Kohler*).
- PHÉNYLACÉTIQUE (Ac.)**. Act. de la tyrosinase, **3**, 340 (*Bertrand*). — Prépr. des homologues à part. des ac. diphenylmaloniques, **3**, 804 (*Guyot*). — Form. à part. du trichlorométhylphénylcarbinol, **3**, 1049 (*Savariau*). — Cond. du nitrile avec l'ald. diméthoxy-2.5-benzoïque, **4**, 9 (*Kauffmann, Burr*). — Cond. du chlorure avec l'ac. salicylique et AlCl^3 , **4**, 134 (*Glassner*). — Coeff. de frottement interne du nitrile; solub. de $(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{NI}$ et conduct. élect. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Cond. avec l'ald. benzoïque, **4**, 696 (*Zincke, Geibel*). — Cond. du nitrile avec la *p*-nitrosotétraméthyl-*m*-phénylène-diamine, **4**, 1132, 1133 (*Sachs, Appenzeller*). — Cond. de l'anil. avec l'isatine, **4**, 1247 (*Hubner*). — Cond. du nitrile sodé avec l'éth. cinnamique, **4**, 1323 (*Avory, Mc Dole*).
- (α -Amino-) (Ac.). Form. du dér. *n*-diméthylé à part. de l'oxophényl-*p*-diméthyléthylméthylmorpholine-ammonium **3**, 407 (*Fourneau*). — Prépr., **4**, 989, 990 (*Zelinsky, Stadnikof*). — Dédoubl. par la levure, **4**, 1378 (*Ehrlich*). — Sels de Cu, **4**, 1558 (*Stadnikof*).
- (*Amino-4-*) (Ac.). Transf. en thiourée par CS^2 et H^2O^2 , **4**, 315, 316 (*Braun, Beschke*).
- (α -Bromo-) (Ac.). Cond. de l'éth. et du chlorure avec le diméthylamino-diméthyléthylcarbinol, **3**, 406, 1142, 1443, 1144 (*Fourneau*). — Cond. de l'éth. avec l'éth. majonique sodé, **4**, 1060 (*Hahn, Walter*). — Transf. de l'amide en ald. benzoïque, **4**, 1128 (*Mossler*).
- (*Chloro-oxy-4-*) (*Tétra-*) (Ac.). Prépr. de l'ac. et du nitrile à part. du chlorure de tétrachloro-*p*-oxybenzyle. Propr., **4**, 675 (*Zincke, Boettcher*).
- (*Méthoxy-2-*) (Ac.). Prépr., cond. avec la méthyl-*o*-nitrovanilline, **4**, 534 (*Pschorr, Busch*).
- (*Méthoxy-3-*) (Ac.). Form. à part. de la méthoxy- β -benzylméthylcétone, **3**, 317 (*Béhal, Tiffeneau*).
- (*Méthoxy-4-*) (Ac.). Form. à part. de la *p*-méthoxy-benzylméthylcétone, **3**, 320 (*Béhal, Tiffeneau*).

- (Nitro-4-) (Ac.). Cond. du nitrile avec l'o-méthoxyphénylnitricétobutane, **4**, 686 (*Sachs, Herold*). — Cond. avec div. nitrosopyrazols, **4**, 599, 600 (*Sachs, Asleben*).
- (Oxy-2-) (Ac.). Propr. du nitrile et des o-benzoates de l'amide et du nitrile, **4**, 1504 (*Auwers*).
- (Oxy-4-) (Ac.). Act. de la tyrosinase, **3**, 339 (*Bertrand*).
- (Oxy-2.5-) (Di-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 314 (*Neubauer, Flatow*).
- PHÉNYLACÉTIQUE (Ald.). Prép. par catalyse de l'alc. phényléthylrique, **3**, 123 (*Bouvaault*). — Cond. avec l'ac. et l'éth. maloniques, **4**, 257 (*Fichter, Albor*). — Form. par oxydat. à l'ozone du phényl- α -pentène- β , **4**, 498 (*Klages*).
- PHÉNYLACÉTIQUE (CARBOXY-2-) (Ac.). Prép. du dér. méthylène-dihydroxylé-4.5 à part. de l'isonitroso-méthylènedioxy-5.6- α -hydrindone; Prép. et propr. du dér. diméthoxy-4.5, **4**, 180, 181 (*Perkin, Robinson*).
- PHÉNYLACÉTIQUE (Di-) (Ac.). Form. des dér. à part. du diphenylcétène. Transf. du chlorure en diphenylcétène, **4**, 258, 259 (*Staudinger*). — Form. à part. de l'ac. benzilique par cond. avec div. carbures benzéniques en prés. de SnCl_4 , **4**, 867 (*Bistrzycki, Mauron*).
- PHÉNYLACÉTIQUE (Tri-) (Ac.). Prép. des éth. hexaméthyl-tri-p-aminés méthyl., propyl., isobutyl., amyl. et phénylique par cond. des oxalates corresp. avec la diméthylaniline et AlCl_3 . Propr. Prép. et propr. de l'éth. éthyl. hexaéthyltri-p-aminé, **3**, 478 (*Guyot, Marcolle*). — Form. par act. de CO^2 sur l' α -triphenylméthyle-MgCl, **4**, 1426 (*Tchitchibabine*).
- PHÉNYLACÉTIQUE-CYANACÉTIQUE (Ac.). Act. de C^2H^1 sur le sel d'Ag de l'éth., propr. de l'anilide, **4**, 997, 998 (*Smith, Thorpe*).
- PHÉNYLACÉTIQUE-CYANACÉTIQUE (ETHYL-) (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. et de l'anilide, **4**, 997, 998 (*Smith, Thorpe*).
- PHÉNYLACÉTYLÈNE. Cond. du dér. bromo-Mg avec l'oxyde d'éthyle α , β -dichloré, avec O, **4**, 1558 (*Johtsitch*).
- PHÉNYLACÉTYLÈNE (BENZOYL-). Cond. avec $\text{C}^2\text{H}^2\text{MgBr}$, **4**, 1147 (*Kohler*).
- PHÉNYLACÉTYLÈNE-DIURÉINE (Di-). Prép., propr., dér. acétylé, **4**, 1524 (*Biltz*).
- PHÉNYLAMYLAMINO- α -PROPIONIQUE (Ac.). Form. de l'anh. l-d par hydrol. de la casséine, **4**, 1334 (*Abderhalden, Funk*).
- PHÉNYLALLOXANE (Di-1.3-). Hydrazon. nitrohydrazone; phénylméthyl, d. phényl et phénylbenzylhydrazon. **4**, 461, 462 (*Whiteley*).
- PHÉNYL- α -ALLYLIQUE (Alc.). Form. par cond. de $\text{C}^2\text{H}^2\text{MgBr}$ avec l'acroléine. Propr., **4**, 1144 (*Kohler*). — Form. à part. de l'éphédrine, **4**, 161 (*Emde*).
- PHÉNYLALLYLIQUE (Di- α , γ -) (Alc.). Form. du dér. p-diméthylaminé par cond. de l'ald. p-diméthylaminocinnamique avec $\text{C}^2\text{H}^2\text{MgBr}$. Propr., **4**, 1323 (*Sachs, Weigert*).
- PHÉNYLAMINE (Di-). Cond. avec l'oxalate d'éthyle et AlCl_3 , **3**, 478 (*Guyot, Marcolle*). — Cond. avec l'antraquinone, **4**, 498 (*Laube*). — Der. dinitro-3.5-benzoylé, **4**, 788 (*Johnson, Meade*). — Prép. du dér. acétylé par phénylat. de l'acétanilide en prés. d'iodure de Cu, **4**, 913 (*Goldberg*). — Equil. avec CO^2 , **4**, 1283 (*Buchner*). — Infl. sur les propr. de la levure, **4**, 1529 (*Pringsheim*). — Act. de H^2O^2 , électrol., **4**, 1559 (*Ouchakof*). — Comb. avec BiCl_3 . Comb. du dér. n-nitrosé avec BiCl_3 , **4**, 1613 (*Vanino, Hart*). — Prép. et propr. du dér. éthylxanthogénacétylé, **4**, 1616 (*Frerichs, Restschler*).
- (Amino-2-). Cond. avec l'oxy- β -naphtoquinone, **4**, 36 (*Kehrman*).
- (Amino-4-). Transf. en quinone phényldiimine, **4**, 690. — Oxydat. du mél. avec le dér. oxy-4, **4**, 691 (*Willstaetter, Moore*). — Oxydat. en émerailline, **4**, 1407 (*Nover*). — Chlorh. colorés des bases formées par cond. avec les ald. arom., **4**, 1495 (*Moore, Woodbridge*).
- (Amino-2-oxy-4-). Prép., propr., cond. avec la phénanthrène-quinone. Act. de NO^2Na , **4**, 1155, 1156 (*Ullmann, Fukui*).
- (Bromo-2.4-nitro-6-) (Di-). Form. à part. du dibromo-1.3-dinitro-4.5-benzène. Propr., **3**, 602 (*Blanksma*).
- (Chloro-2.4-nitro-6-) (Di-). Prép., propr., **3**, 608 (*Blanksma*).
- (Nitro-2-). Prép. par phénylat. de l'o-nitraniline, **4**, 913 (*Goldberg*).
- (Nitro-3-). Prép. par phénylat. de la m-nitraniline, **4**, 913 (*Goldberg*).
- (Nitro-4-). Prép. par phénylat. de la p-nitraniline, **4**, 913 (*Goldberg*).
- (Nitro-4.4') (Di-). Prép. et propr. du p-phénylsulfoxyde, **4**, 1011 (*Smiles, Hilditch*).
- (Oxy-4-). Form. à part. de la quinonophényldiimine, **4**, 690. —

- Oxydat. du mél. avec le dér. amine-4, **4**, 691 (*Villstätter, Moore*).
- (Oxy-4.4') (Di-). Form. par act. de NH^4Cl sur le *p*-aminophénol, **4**, 908 (*Raschig*).
- PHÉNYLAMINE (Di-) (Thio-). Cond. des dér. dinitrés avec le phénétol, **4**, 1010 (*Smiles, Hildlich*).
- PHÉNYLAMINE (Tri-). Form. à part. de l'ac. triphénylamine-carbonique-2. Propr., **4**, 12 (*Goldberg, Nimerowsky*). — Art. de SO^2H^2 ; dér. tribromé-4.4'.4'', **4**, 995 (*Wieland*).
- PHÉNYLAMINE-CARBONIQUE-2 (Di-) (Ac.). Cond. avec C^6H^1 et $\text{CH}^2\text{C}^6\text{H}^1$, **4**, 11, 12 (*Goldberg, Nimerowsky*). — Transf. du dér. dinitré en dinitro-2. 4-acridone, **4**, 939 (*Ullmann, Bader, Labhardt*).
- PHÉNYLAMINE-CARBONIQUE-4 (Di-) (Ac.). Form. du dér. dinitré-2.6 par act. de l'aniline sur l'ac. chloro-4-dinitro-3.5-benzoïque. Propr., **3**, 129 (*Reverdin, de Luc*).
- PHÉNYLAMINE-CARBONIQUE-2 (Tri-) (Ac.). Prép. par cond. de l'ac. diphenylamine-carbonique-2 avec C^6H^1 . Propr., transf. en phénylacridone, **4**, 12 (*Goldberg, Nimerowsky*).
- PHÉNYLAMINO-ACÉTIQUE (Ac.). Act. de la tyrosinase, **3**, 340 (*Bertrand*). — Prép. et réduct. de l'éth. et de l'éth. *n*-méthylé, **3**, 370, 373 (*Gault*). — Prép. et propr. du dér. *m*-nitré; transf. en dinitrodiphényldicétopipérazine, **4**, 1279, 1280 (*Deutsch*). — Fixat. de CO^2 en prés. de CaO , **4**, 1386 (*Siegfried, Neumann*). — Cond. de l'éth. avec les chlorures de l'ac. glycyllamino-acétique. Cond. du chlorure du dér. *n*-carboxylé avec l'éth. amino-acétique, **4**, 1499 (*Leuchs, Manasse*). — Transf. en alc. benzyl. et ald. benzoïque pendant la fermentation. alcool. du sucre, **4**, 1531 (*Ehrlich*).
- PHÉNYLAMINO-ACÉTIQUE (Ald.). Prép. et propr. de l'acétal, **4**, 912 (*Wohl, Lange*).
- PHÉNYLAMINO-ACÉTIQUE (Di-) (Ac.). Prép. des éth. tétraméthyl- di-*p*-aminés propyl. et isobutylique par cond. des oxalates corresp. avec la diméthylaniline et AlCl^3 , **3**, 477 (*Guyot, Marcotte*).
- PHÉNYLAMINO-AZOXIME. Form. à part. de la dibenzoyloxyguanidine; propr., **4**, 237 (*Wieland, Bauer*).
- PHÉNYLAMINO- γ -BUTYLIQUE- β (Alc.). Prép., propr., **4**, 598 (*Markwald*).
- PHÉNYLAMINO-CITRACONIQUE (Ac.). *p*-Diméthylaminophénylimide du dér. *p*-diméthylaminé. Propr., **4**, 252 (*Fichter, Tschudin*).
- PHÉNYLAMINO- β -CROTONIQUE (Ac.). Transf. en oxy-4-méthyl-2-quinoléine, **4**, 518 (*Stark*).
- PHÉNYLAMINO- β -ÉTHYLCÉTONE (ETHYL-). Prép. par cond. de l'aniline avec la vinyl ou la β -chloréthyl-éthylcétone. Propr., semicarb., phénylurée, **3**, 659, 660. — Prép., propr. et dér. du dér. *n*-méthylé, **3**, 661. — Transf. en éthyl-4-quinoléine, **3**, 665 (*Blaise, Maire*).
- (CARBOXY-2-) (Ac.). Prép. par cond. de l'ac. anthranilique avec la vinyléthylcétone. Propr., **3**, 661 (*Blaise, Maire*).
- PHÉNYLAMINO- β -ÉTHYLCÉTONE (PROPYL-). Prép. par cond. de l'aniline avec la propyl- β -chloréthylcétone. Propr., dér. div., **3**, 660 (*Blaise, Maire*).
- PHÉNYLAMINO-ÉTHYLIQUE (Ac.). Prép., propr., comb. avec l'isocyanate de phényle, **3**, 370. — Prép. et propr. du dér. *n*-méthylé, benzoate, phényluréthane, **3**, 373, 374 (*Gault*).
- PHÉNYLAMINO- α -ISOBUTYRIQUE (Ac.). Prép. du nitrile par cond. de l'aniline avec l'acétone et CNH ; propr., réduct.; constit. — Dér. dinitré-2. 4, propr., amide, nitrile, **4**, 132 (*Mulder*).
- PHÉNYLAMINO-PENTANE (Di- α - α). Form. des dér. di-*o*-nitré, di-*o*-chloré, di-*o*-méthoxylé, di-*o*-carboxylé par cond. des anilines subst. corresp. avec le dibromopentane-1.5. Propr., **4**, 1218 (*Scholtz, Wassermann*).
- PHÉNYLAMINO- γ -PROPYLCÉTONE (MÉTHYL-). Form. à part. de la phényl-1-méthyl-2-pyrrolidine-2.3; propr., dér., réduct., **4**, 597 (*Markwald*).
- PHÉNYLAMMONIUM (MÉTHYL-) (Tri-). Destinée de l'iode dans l'organisme animal, **4**, 361 (*Hildebrandt*). — Act. de HI , **4**, 559, 560 (*Goldschmidt*).
- PHÉNYLAMYLIQUE- α (Tri- α - β - γ) (Alc.). Form. par cond. de $\text{C}^6\text{H}^2\text{MgBr}$ avec les benzylidène-désoxybenzoïnes, peroxyde, dér. benzoylé, acétylé, propr., **4**, 795 (*Kohler*).
- PHÉNYLARSINE (Tri-). Form. par act. de $\text{C}^6\text{H}^2\text{MgBr}$ sur As^1I^3 , **4**, 86 (*Hewitt, Winmill*).
- PHÉNYLARSINIQUE (Ac.). Rech. de l'atoxyle, **4**, 61 (*Cromer*). — Historique du dér. aminé-4, usage thérapeutique, toxicité du dér. acétylé, **4**, 587. — Propr. du dér. aminé-4, chlorh., sel de Na (atoxyle), dér. diazo-4, copul. avec la β -naphthylamine, **4**, 1494 (*Ehrlich, Bertheim*). — Intoxicat. par l'atoxyle, **4**, 1581 (*Blumenthal, Herschmann*).
- PHÉNYLAZIMÉTHYLENE (Bis-Di-). Ident.

- avec la dibenzophénone-diurée, **4**, 949 (*Stollé*).
- PHÉNYLAZIMÉTHYLÈNE (BIS-MÉTHYL-). Ident. avec la diacétophénone-diurée, **4**, 949 (*Stollé*).
- PHÉNYL-AZO-IMIDE. Cond. avec l'acétophénone, la dypnone, le dibenzoylméthane, **4**, 329, 330 (*Dimroth, Frisoni, Marshall*). — Cond. avec le bromure de *p*-tolyle-Mg, **4**, 584 (*Dimroth, Ebbe, Gruhl*). — Réduct. par SnCl_4 , transf. en phényltriazine, **4**, 602. — Form. à part. de la phényltriazine. Mécanisme de la form. à part. du perbromodiazobenzène, **4**, 603 (*Dimroth*). — Form. à part. de la phénylsemicarbazide ou de la benzène-azo-carbonamide, **3**, 1410 (*Darapsky*).
- (Nitro-3-ox-4-). Prép., propr., dér. benzoyl, **4**, 126 (*Forster, Fierz*).
- (Oxy-2-). Prép. par act. de NH^+OH sur l'*o*-diazophénol, propr., dér., **4**, 916 (*Forster, Fierz*).
- (Oxy-3-). Prép., propr., dér., **4**, 916 (*Forster, Fierz*).
- (Oxy-4-). Prép. par act. de NH^+OH sur le *p*-diazophénol; propr., act. de NO^+H , **4**, 126 (*Forster, Fierz*).
- PHÉNYLAZOMÉTHINE (DI-). Prép. du dér. tétraméthyl-diaminé-2.4- μ -cyané-nitré-4' par cond. de la *p*-nitrosotétraméthyl-*m*-phénylène-diamine avec le cyanure de benzyle. Propr., **4**, 1133 (*Sachs, Appenzeller*).
- PHÉNYLBARBITURIQUE (DI-1.3) (AC.). Propr., dér. isonitrosé, aminé, benzylidénique, cinnamylidénique, etc.; cond. avec le diazobenzène. Dér. dibromé-5.5, cond. avec div. hydrazines, **4**, 458-462 (*Whiteley*).
- PHÉNYLBENZÉNYLAMIDINE. Form. par cond. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ avec la phénylcyanamide, **4**, 1231 (*Busch, Hobein*).
- PHÉNYLBENZÉNYLAMIDINE (DI-). Form. par cond. de la carbodiphénylimide avec CH^3MgI . Propr., **4**, 1321 (*Busch, Hobein*).
- PHÉNYLBIAMIDE (TRI-2.4.5-). Prép. par cond. de la benzamidine avec le chlorure de phénylminobenzoyl. Propr., chlorh., sels de Cu, Co, Ni, **4**, 1491 (*Ley, Muller*).
- PHÉNYLBUTADIÈNE. Propr. optiques, **4**, 437, 438 (*Klages*).
- PHÉNYLBUTADIÈNE- α,γ (DI- α,δ -). Form. du dér. *p*-diméthylaminé par cond. de l'ald. *p*-diméthylaminocinnamique avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^3\text{MgCl}$. Propr., **4**, 1323 (*Sachs, Weigert*). — Prép. et prop., du dér. α -nitré, réduct., transf. en phénylisocrotophénone, **4**, 1498 (*Wieland, Stenze*).
- PHÉNYLBUTYLAMINE- α (DI- α,γ -). Form. par réduct. des oximes de la dypnone, propr., sels div., **4**, 692 (*Henrich*).
- PHÉNYL- β -BUTYLACÉTONE (DI-). Form. par cond. de la benzylidène-méthylphényl- β -butylacétone avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$. Propr., **4**, 1146 (*Köhler*).
- PHÉNYL- β -BUTYLACÉTONE (ETHYL-). Form. par cond. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ avec la benzylidène-éthylméthylacétone. Propr., oxime, **4**, 1144 (*Köhler*).
- PHÉNYL- β -BUTYLACÉTONE (ISOBUTYL-tert-). Form. par cond. de la benzylidène-pinacolone avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$. Propr., oximes, **4**, 1145 (*Köhler*).
- PHÉNYL- β -BUTYLACÉTONE (ISOPROPYL-). Form. par cond. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ avec la benzylidène-méthylisopropylacétone. Propr., oxime, **4**, 1145 (*Köhler*).
- PHÉNYL- β -BUTYLACÉTONE (MÉTHYL-). Form. par cond. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ avec la benzylidène-acétone; propr., oxime, **4**, 1144 (*Köhler*).
- (BENZYLIDÈNE-). Form. par cond. de la benzylidène-acétone avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$. Propr., oxime, **4**, 1145. — Cond. avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, **4**, 1146 (*Köhler*).
- PHÉNYL- β -BUTYLACÉTONE (PHÉNYL-). Form. par cond. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ avec la benzylidène-acétophénone. Propr., oxime. Dér. *p*- et *p'*-méthoxylés, **4**, 1146 (*Köhler*).
- PHÉNYL- β -BUTYLACÉTONE (PHÉNYL-DI- α,β -). Form. par cond. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ avec les benzylidène-désoxybenzoïnes, **4**, 795 (*Köhler*).
- PHÉNYL- β -BUTYLACÉTONE (PHÉNYL-DI- β,β -). Form. par cond. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ avec la phénylbenzylidène-acétophénone; propr., **4**, 1147 (*Köhler*).
- PHÉNYL- α -BUTYLÈNE- α . Form. à part. du phényl- α -butylène- β . Propr., dibromure, **4**, 257 (*Fichter, Alber*). — Prép. et propr. du dér. *p*-diméthylaminé. Propr., chloroplat., picrate, iodométh., **4**, 1495 (*Sachs, Weigert*).
- PHÉNYL- α -BUTYLÈNE- β . Form. à part. des ac. β -oxy et β -bromobenzyl-*butyrique*. Propr., dibromure; act. de KOH , **4**, 256, 257 (*Fichter, Alber*).
- PHÉNYLBUTYLÈNE- β (DI- α,γ -). Prép. du dér. dinitré- α,γ ; transf. en diphenyl- α -nitrobutadiène, **4**, 1498 (*Wieland, Stenze*).
- PHÉNYL- α -BUTYLIQUE (ALC.). Prép. et propr. du dér. *p*-diméthylaminé, iodométh., **4**, 1495 (*Sachs, Weigert*).
- PHÉNYL- α -BUTYLIQUE- β (ALC.). Prép. du dér. méthylaminé-1' par réduct. du prod. de cond. de la benzylidène-acétone avec la méthylamine. Propr., chloroplat., chloraurate, dér. nitro-

- sé. Cond. avec CH_3O , **4**, 105 (*Kohn*).
PHÉNYL- α -BUTYRIQUE- γ (Alc.). Act. de HI sur le dér. méthylaminé, **4**, 559 (*Goldschmidt*).
PHÉNYL- β -BUTYRIQUE (Ac.). Prép. par réduct. de l'ac. β -méthylcinnamique, propr., éth., dér. *p*-nitré, *p*-aminé, *o*-*p*-dinitré; lactame du dér. *p*-amino-*o*-hydroxylaminé, **4**, 250, 251 (*Schræder*, *Wulffing*).
PHÉNYL- γ -BUTYRIQUE (Ac.). Transf. du dér. γ -iminé- α -cyané en ac. naphtylène-diamine-1.4-carbonique-3, **4**, 165 (*Thorpe*). — Prép. et propr. du dér. aminé-2 à part. de la γ -iodopropyl-2-aniline. Propr., dér. benzoylé; nitrile, lactame, etc., **4**, 661 (*v. Braun*).
PHÉNYL- β -BUTYRIQUE (γ -BENZYLIDÈNE-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 80 (*Reimer*).
PHÉNYLBUTYRIQUE (Di- β - γ) (Alc.). Prép. du dér. β -bromé à part. de l'ac. diphenylisocrotonique, propr., transf. en ac. diphenylisocrotonique, **4**, 256 (*Fichter*, *Latzko*).
PHÉNYLCARBAMIQUE (Ac.). Prép. des éth. de l'*o*-nitrophénol, de la résorcine par act. de l'isocyanate de phényle sur ces phénols en prés. d'une trace de Na, **3**, 185 (*Vallée*). — Eth. phénylméthylamino-méthyl., **3**, 374. — Eth. diéthylaminopropyl., **3**, 377 (*Gault*). — Prés. de l'éth. dans les prod. de cond. de l'éth. acétylacétique avec la phényl et la diphenylurée, **4**, 669, 670 (*Kiesling*). — Ether éthyl. dinitré-3.5, **4**, 1211 (*Curtius*, *Riedel*). — Eth. nitré-2-aminé-4, **4**, 1213 (*Curtius*, *Bollenbach*).
PHÉNYLCARBAMIQUE (Di-) (Alc.). Prép. et propr. du sulfocyanate. Cond. du chlorure avec KSCN , **4**, 778, 779 (*Johnson*, *Lowy*).
PHÉNYLCARBINOL (Di-). Cond. avec l'éth. acétylacétique, **3**, 1076. — Cond. avec div. éth. β -cétoniques et β -dicétones, **3**, 1080 (*Fosse*). — Form. par act. de div. dér. Mg sur la benzophénone, **4**, 981 (*Konovalef*, *Miller*, *Tichtchenko*). — Act. des hydracides, **4**, 1148 (*Norris*). — Act. des réactifs de Nessler, Sachs, Knapp, **4**, 1653 (*Rosenthaler*).
 — — (Amino-4-). Cond. du dér. *n*-méthylé avec div. β -cétoniques et β -dicétones, **3**, 1078 (*Fosse*). — Prép. et propr. du dér. *n*-diméthylé, **4**, 1068 (*v. Baeyer*, *Diehl*, *Bentheim*).
 — — (Amino-3.5-) (Di-). Prép. et propr. du dér. *n*-tétraméthylé, **4**, 1068 (*v. Baeyer*, *Diehl*, *Bentheim*).
 — — (Amino-3.4-) (Di-). Prép. et propr. du dér. *n*-tétraméthylé, **4**, 1068 (*v. Baeyer*, *Diehl*, *Bentheim*).
 — Cond. du dér. *n*-tétraméthylé avec la diméthylaniline, **4**, 1069 (*v. Baeyer*, *Bentheim*).
 — — (Amino-4.4-) (Di-). Cond. du dér. *n*-tétraméthylé avec div. éth. β -cétoniques et β -dicétones, **3**, 1078 (*Fosse*). — Cond. du dér. *n*-tétraméthylé avec div. toluidines substituées, **4**, 923, 924, 925 (*Reitzenslein*, *Schwerdt*). — Constit. du prod. de cond. du dér. *n*-tétraméthylé avec le benzène-azo- α -naphtol, **4**, 1149 (*Möhlau*).
 — — (Chloro-4-). Prép. à part. de la *p*-chlorobenzophénone. Propr., **4**, 262, 263 (*Montagne*).
 — — (Méthoxy-4-). Cond. avec l'ac. malonique, **3**, 1078, 1079 (*Fosse*).
PHÉNYLCARBINOL (Di-) (BENZYL-2-). Prép. et propr. du dér. *p*-*p'*-tétraméthylé, transf. en hydroanthracène, **3**, 1180 (*Guyot*, *Pignet*).
PHÉNYLCARBINOL (ETHYL-) (Di-) (MÉTHYLOL-2-). Form. par cond. de $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgI}$ avec le phthalide. Propr., act. de SO^2H^2 , **4**, 133 (*Ludwig*).
PHÉNYLCARBINOL (ISOPROPYL-) (Di-) (MÉTHYLOL-2-). Form. par cond. de MgIC^2H^7 avec le phthalide. Propr., **4**, 133 (*Ludwig*).
PHÉNYLCARBINOL (ISOPROPYLACÉTÉ-
 NYL-). Prép. par cond. de l'ald. benzoïque avec le bromure d'isopropyle cétylène-Mg. Propr., **4**, 1543 (*Kalinine*).
PHÉNYLCARBINOL (MÉTHYL-). Prép. du dér. *p*-méthoxylé- ω -iodé à part. de l'estragol; propr., act. de KOH, constit. Prép. et propr. des dér. *p*-méthoxy- ω -diméthylé et diéthylaminés, **3**, 322-326. — Prép. de l'éth. méthyl-*p*-méthoxylé- ω -iodé à part. de l'estragol; propr., act. de KOH, de NO^2Ag , de Mg, **3**, 327-330 (*Daufresne*). — Déc. du dér. ω -trichloré, **3**, 1049 (*Savariau*).
PHÉNYLCARBINOL (MÉTHYL-) (Di-). Prép. du dér. méthoxylé-3 par cond. de MgICH^3 avec l'éth. *m*-méthoxybenzoïque. Propr., **3**, 316. — Form. de l'oxyde du dér. méthoxylé-4 par cond. de l'éth. anisique avec MgICH^3 . Propr., **3**, 317. — Form. du dér. méthoxylé-4- ω -iodé par act. de $\text{I} + \text{HgO}$ sur le pseudoallyl-4-anisol. Propr., isomérisat., **3**, 318, 319, 320. — Prép. du dér. méthoxy-3-oxy-4 par cond. de l'éth. vanillique avec MgICH^3 . Propr., transf. en pseudo-eugénol, **3**, 733. — Prép. du dér. diméthoxylé-3.4 par cond. de l'éth. véricatrine avec CH^3MgI , propr., déshydrat., **4**, 734 (*Béhal*, *Tiffeneau*).
 — — (MÉTHYLOL-2). Form. par cond.

- de CH^3MgI , avec le phthalide. Propr., 4, 133 (*Ludwig*).
- PHÉNYLCARBINOL (MÉTHYL-DI-). Prépr. et propr., des dér. p-diméthylaminé et p,p'-tétraméthylidiaminé, 4, 1418 (*Fecht*).
- PHÉNYLCARBINOL (TRI-). Form., par act. de la chloropicrine sur C^6H^5 et AlCl_3 , 3, 727 (*Bødtker*). — Spectre d'absorpt. du sulfate, constit., 4, 922 (*Baker*). — Constit. des dér. colorés, 4, 1066 (v. *Baeyer*). — Act. de HCl , HBr , HI , 4, 1148 (*Norris*).
- (Amino-3-). Prépr. et propr., du dér. n-diméthylé, chlorh., éth. méthyl., 4, 1067 (v. *Baeyer, Diehl*).
 - (Amino-2.2'-) (Di-). Prépr. et propr. du dér. n-tétraméthylé, 4, 1069 (v. *Baeyer, Diehl, Bentheim*).
 - (Amino-2.3'-) (Di-). Prépr. et propr. du dér. n-tétraméthylé, 4, 1069 (v. *Baeyer, Diehl, Bentheim*).
 - (Amino-2.4'-) (Di-). Prépr. et propr. du dér. n-tétraméthylé, chlorh. du chlorure, 4, 1068 (v. *Baeyer, Diehl, Bentheim*).
 - (Amino-3.3'-) (Di-). Prépr. et propr. du dér. n-tétraméthylé, 4, 1069 (v. *Baeyer, Diehl, Bentheim*).
 - (Amino-3.4'-) (Di-). Prépr. et propr. du dér. n-tétraméthylé, 4, 1068 (v. *Baeyer, Diehl, Bentheim*).
 - (Amino-2.2'.2'-) (Tri-). Prépr. et propr. du dér. n-hexaméthylé, 4, 1069 (v. *Baeyer, Bentheim*).
 - (Amino-2.2'.3'-) (Tri-). Prépr. et propr. du dér. n-hexaméthylé, 4, 1069 (v. *Baeyer, Bentheim*).
 - (Amino-2.2'.4'-) (Tri-). Prépr. et propr. du dér. n-hexaméthylé, 4, 1069 (v. *Baeyer, Bentheim*).
 - (Amino-2.3'.3'-) (Tri-). Prépr. et propr. du dér. n-hexaméthylé, 4, 1069 (v. *Baeyer, Bentheim*).
 - (Amino-3.4'.4'-) (Tri-). Prépr. et propr. du dér. n-hexaméthylé, 4, 1069 (v. *Baeyer, Bentheim*).
 - (Bromo-4-). Act. de Ag^2SO^4 sur le chlorure, 4, 1420 (*Gomberg*).
 - (Bromo-4.4'.4'-) (Tri-). Act. de Ag^2SO^4 sur le chlorure, 4, 1419 (*Gomberg*).
 - (Méthoxy-2-). Prépr., propr., 4, 1067 (v. *Baeyer, Bentheim*).
 - (Méthoxy-3-). Prépr., propr., 4, 1064 (v. *Baeyer, Diehl*).
 - (Méthoxy-2.2'-) (Di-). Prépr., réduct., 4, 1067, 1068 (v. *Baeyer, Diehl, Bentheim*).
 - (Méthoxy-3.3'-) (Di-). Prépr., propr., 4, 1068 (v. *Baeyer, Diehl, Bentheim*).
 - (Méthoxy-4.4'.4'-) (Tri-). Spectre d'absorpt. du sulfate, 4, 922 (*Baker*).
- (Oxy-2-). Prépr., propr., transf. en phénylxanthène, 4, 1066, 1067 (v. *Baeyer, Diehl*).
 - (Oxy-3-). Prépr., propr., 4, 1067 (v. *Baeyer, Diehl*).
 - (Oxy-2.4'-) (Di-). Prépr., propr., transf. en o-oxyfuchsone, 4, 1067 (v. *Baeyer, Diehl, Bentheim*).
 - (Oxy-3.3'-) (Di-). Prépr., propr., 4, 1068 (v. *Baeyer, Diehl, Bentheim*).
 - (Oxy-3.4'-) (Di-). Prépr., propr., transf. en m-oxyfuchsone, 4, 1067 (v. *Baeyer, Diehl, Bentheim*).
- PHÉNYLCARBINOL (TRI-) (BENZYL-2-). Prépr. et propr. des dér. hexaméthyltriaminé, tétraméthylidiamino-diéthylaminé et tétraéthylidiamino-diméthylaminé, 3, 1180, 1181 (*Guyot, Piquet*).
- PHÉNYLCARBYLAMINE. Comb. avec PtCl_2 , 4, 445 (*Hoffmann, Bugge*). — Dér. platiniques, 4, 1491, 1492 (*Ramberg*).
- PHÉNYLCARBONIQUE (AC-). Propr. du sel de Na, act. de l'acétone, 3, 796 (v. *Charante*).
- PHÉNYLCÉTÈNE (DI-). Act. de l'eau, des alc., des amines, de la quinoïléine, du cyclopentadiène, etc.; form. par act. des bases tert. sur le chlorure de diphénylacétyle, 4, 258, 259 (*Staudinger*).
- PHÉNYLCÉTONE (AMYL-). Cond. avec l'éth. iodicétique et Mg, 4, 252 (*Schrøter*).
- PHÉNYLCÉTONE (ETHYL-). Form. à part. de l'acétophénone, 3, 1156 (*Haller*). — Cond. avec l'éth. iodicétique et Mg, 4, 251 (*Schrøter*). — Form. de l'oxime par act. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgI}$ sur l'oxyde du benzonitrile, 4, 443 (*Wieland*). — Form. du dér. benzylidénique par cond. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ avec l' α -méthylcinnamate de méthyle, 4, 797 (*Köhler*). — Form. par cond. du chlorure de benzoyle avec ZnIC^6H^5 , 4, 1018 (*Iotsitchi*). — Form. du dér. dibenzylidénique α,β à part. de la phénylisocrotophénone, propr., 4, 1499 (*Wieland, Steenze*).
- PHÉNYLCÉTONE (ISOPROPYL-). Form. à part. de l'acétophénone, 3, 1156 (*Haller*). — Prépr., méthylphénylhydrazone, transf. en indolinol, 4, 279 (*Jenisch*).
- PHÉNYLCÉTONE (ISOBUTYL-). Cond. avec l'éth. iodicétique et Mg, 4, 251 (*Schrøter*).
- PHÉNYLCÉTONE (ISOBUTYL-tert-). Form. à part. de l'acétophénone, 3, 1156 (*Haller*).
- PHÉNYLCÉTONE (PROPYL-). Cond. avec l'éth. iodicétique et Mg, 4, 251 (*Schrøter*).
- PHÉNYL- γ -CROTONIQUE (AC-). Essai de

- prép., **4**, 257 (*Fichter, Alber*). — Prép. et propr. de l'éth. et de l'anilide α -cyano- β -éthoxylés, **4**, 997, 998 (*Smith, Thorpe*).
- PHÉNYLCROTONIQUE (Di- β . γ .) (Ac.). Prép. à part. de l'ac. β -bromo-diphényl- β - γ -butyrique. Propr., **4**, 256 (*Fichter, Latzko*).
- PHÉNYLCYANAMIDE. Cond. avec C^6H^5 -MgBr, **4**, 1321 (*Busch, Hobein*).
- PHÉNYLDIACÉTYLÈNE (Di-). Form. par act. de O sur le bromophénylacétylène-Mg, **4**, 1558 (*Iotsitch*).
- PHÉNYLDINITROMÉTHANE. Color. des sels, et des sels du dér. méthylène-dioxy-3.4, **4**, 83 (*Hantzsch*).
- PHÉNYLDITHIOCARBAMIQUE (Ac.). Prép. et propr. des sels de Na et Co, **3**, 643, 649, 651 (*Delapine*). — Prép. des sels d'Am des dér. *o*, *m*, et *p*-phénylés par cond. des phénylène-diamines avec CS^2 et NH^3 , propr., **4**, 161. — Prép. des sels de phénylhydrazonium, de pipéridinium, de tétraméthylammonium par cond. de l'aniline avec CS^2 et la phénylhydrazine, la pipéridine, l'hydrate de tétraméthylammonium. Propr., **4**, 161, 162 (*Losanitsch*).
- PHÉNYLDITHIO-CARBAZINO-ACÉTIQUE (Ac.). Prép. et propr. de l'éth., **4**, 260 (*Andreasch*).
- PHÉNYLE (Disulfure). Prép. et propr. des dér. tétrabromé-2.4.2'.4'-dinitré-6.6' et tétrachloré-3.4.2'.4'-dinitré-6.6', **3**, 608 (*Blanksma*). — Prép. et propr. du dér. tétrabromé-2.2'.6.6'.4'.4', **4**, 1412 (*Zincke, Glahn*).
- PHÉNYLE (Oxyde). Prép. par cond. de C^6H^5Br avec C^6H^5OK en prés. de Cu, **4**, 670. — Prép. et propr. des dér. *m*-nitré et *m*-aminé. Cond. du dér. dibromé-4.4' avec le phénate de K et Cu; propr. de l'oxyde obtenu, **4**, 671 (*Ullmann, Sponagel*).
- PHÉNYLE (Phosphite). Comb. avec CuCl CuBr, Cul; propr., **4**, 974. — Act. de CH^3I , **4**, 1177 (*Arboussof*).
- PHÉNYLE (Sulfure). Prép. et propr. des dér. tétrabromé-2.3.2'.3'-dinitré-6.6' et tétrachloré-2.3.2'.3'-dinitré-6.6', **3**, 608 (*Blanksma*). — Form. par act. de $AlCl^3$ sur le phénylmercaptan, **3**, 1049 (*Deuss*).
- PHÉNYLE-HEXYLE (Oxyde). Prép. et propr. des dér. ζ -chloré et iodé, cond. avec CNK, **4**, 321 (*v. Braun, Muller*).
- o*-PHÉNYLÈNE-ACÉTIQUE-PROPIONIQUE (Ac.). Form. à part. de l' α -cyano- α -méthyl- β -hydrindone. Propr., **4**, 872, 873 (*Moore, Thorpe*).
- o*-PHÉNYLÈNE-DIACÉTIQUE (Ac.). Prép. et propr. du nitrile, de l'amide, transf. en α -cyano- β -imino-hydrindène, **4**, 872, 873 (*Moore, Thorpe*).
- o*-PHÉNYLÈNE-DIAMINE. Form. du dér. *n*-sulfoné par act. de l'hydrosulfite de Na sur l'*o*-dinitrobenzène, **3**, 230 (*Seyewetz, Noel*). — Cond. avec CS^2 et NH^3 , **4**, 161 (*Losanitsch*). — Cond. avec la tribenzoylapomorphine-quinone, **4**, 532 (*Pschorr, Spangenberg*). — Cond. avec l'aminosorosindone, l'isosorinduline, **4**, 555 (*Fischer, Rømer*). — Cond. avec l'urée, la thiourée, **4**, 596, 597 (*Kym*). — Cond. avec le tricéthexane-2.3.4, Cond. avec l'*o*-méthoxy et le diméthoxy-2.4-phényltricélobutane, **4**, 686, 687 (*Sachs, Herold*). — Cond. avec la monoxime du diacétyl, **4**, 1013 (*Gabriel, Sonn*). — Oxydat., par MnO^2 , du mél. avec le phénol, **4**, 1153, 1156 (*Ullmann, Fukui*). — Form. par réduct. du nitro-2-azobenzène par l'hydrosulfite de Na, **4**, 1225 (*Grandmougin*). — Comb. avec l'acétylacétone et la benzoylacétone, **4**, 1238, 1239 (*Thiele, Steimmig*). — Dér. bistrichloracétylé, **4**, 1612 (*Gabriel*).
- (*Chloro-4*). Form. du dér. *n*-sulfoné par act. de l'hydrosulfite de Na sur le chlorodinitrobenzène-1.3, **4**, **3**, 231 (*Seyewetz, Noel*).
- (*Nitro-4*). Form. par réduct. de la dinitraniline-2.4 par NaSH. Propr., **4**, 242 (*Brand*).
- m*-PHÉNYLÈNE-DIAMINE. Form. par act. de l'hydrosulfite de Na sur le *m*-dinitrobenzène, **4**, 230, 499 (*Seyewetz, Noel*). — Cond. avec CS^2 et NH^3 , **4**, 161 (*Losanitsch*). — Copul. du dér. *n*-tétraméthylé avec le *m*-diazobenzène, **4**, 1132. — Cond. du dér. *n*-tétraméthylé avec le chloral, **4**, 1143 (*Sachs, Appenzeller*).
- (*Bromo-4*). Dér. de l'ac. camphorique, **4**, 1008 (*Wootton*).
- (*Nitro-2.4*) (Di-). Prép. à part. du trinitro-phénétol. Prép. et propr. des dér. *n*-*n'*-diméthylé, *n*-phénylé, **3**, 797 (*Blanksma*).
- (*Nitroso-4*). Propr. du dér. *n*-tétraméthylé, cond. avec le cyanure de benzyle, le dinitro-2.4-toluène, **4**, 1132, 1133 (*Sachs, Appenzeller*).
- p*-PHÉNYLÈNE-DIAMINE. Cond. avec l'azophénine. Cond. des dér. *n*-*n'*-diméthylé ou diéthylé avec l'azophénine, **3**, 143, 149, 186 (*Barbier, Sisley*). — Applic. à la rech. du sang, **4**, 44 (*Schumm*). — Luminescence du dér. *n*-diméthylé sous l'infl. des rayons de Tesla, **4**, 72 (*Kaufmann*). — Cond. avec CS^2 et NH^3 , la phénylhydrazine, la pipéridine, **4**, 161, 162 (*Losanitsch*). — Act. du dér. *n*-diméthylé sur l'ac. citradibromométhylsuccinique; *p*-diméthylaminophénylimides citraconi-

- que, bromocitraconique, *p*-diméthylaminoanilido-citraconique, propr., 4, 252 (*Fichter, Tschudin*). — Cond. du dér. acétylé avec l'anh. phtalique, 4, 311 (*Chazel*). — Cond. avec l'ac. β -naphthol-disulfonique-6.8, avec l'ac. naphthol-sulfonique-6, en prés. de SO^2NaH , 4, 592, 593 (*Bucherer, Seyde*). — Transf. en émeraüdine, 4, 690 (*Willstaetter, Moore*). — Act. du chlorh. diméthylé sur les lignocelluloses, 4, 903 (*Cross, Bryan, Briggs*). — Dér. de l'ac. camphorique, 4, 1008 (*Woltoon*). — Dér. bis-trichloracétylé, 4, 1612 (*Spiegel*).
- (*Bromo-2.6*-) (*Di*-). Form. à part. du dibromo-amino-azobenzène. Propr., 4, 440 (*Hewitt, Walker*).
- (*Nitro*-). Form. par réduct. de la dinitraniline-2.4 par NaSH , 4, 252 (*Brand*). — Form. des dér. acétylés à part. des *o*- et *m*-nitro-*p*-acétylamino-phénylphtalimides; propr., 4, 312 (*Chazel*).
- o*-PHÉNYLÈNE-DIAMINE-SULFAMIQUE** (*Ac.*). Form. par act. de l'hydrosulfite de Na sur l'*o*-dinitrobenzène, 3, 498 (*Seyewetz, Noel*).
- m*-PHÉNYLÈNE-DIAMINE-SULFAMIQUE** (*Ac.*). Form. du dér. chloré par act. de l'hydrosulfite de Na sur le chloro-1-dinitro-2.4-benzène, 3, 499 (*Seyewetz, Noel*).
- p*-PHÉNYLÈNE-DIAZO-IMIDE**. Comb. du dér. benzène-sulfonylé avec les naphthylamines, 4, 927 (*Morgan, Mickelthwait*).
- PHÉNYLÉTHANE** (*Di- α . α -*). Prép. du dér. α -trichloré-dinitré-3.3'-tétraméthoxylé-2.4. 2'.4' par cond. de l'éth. méthyl. de la nitro-2-résorcine avec le chloral. Propr., 4, 1618 (*Kauffmann, Franck*).
- PHÉNYLÉTHANE** (*Di- α . β -*). Form. par hydrogénat. catalyt. du benzile et de l'hydrobenzoïne, 3, 83 (*Sabatie, Mailhe*). — Form. par act. de l'alc. benzyl. sur son dér. sodé. Form. à part. du stilbène, 3, 408, 501, 502 (*Guerbet*). — Hydrogénat. catalyt. en prés. de NiO , 4, 267 (*Ipatiew*). — Form. par act. de la chaleur sur le benzylate de Na, 4, 793 (*Higley*). — Form. par réduct. catalyt. sous pression de la benzoïne, 4, 846 (*Ipatiew*). — Constit., 4, 1623, 1624 (*Kauffer*).
- (*Amino-4.4'*-) (*Di*-). Dér. phtalylé; dihiourée, 4, 1624 (*Kauffer, Borel*).
- (α . β -*Anilino*-) (*Di*-). Form. par réduct. de la benzyldène-aniline. Propr., dér. diacétylé, dibenzoylé, 4, 1222 (*Anselmino*).
- — (*Méthoxy-2.2'-dinitro-4.4'*-) (*Di*-). Prép., propr., 4, 1064 (*Green, Davies, Horsfall*).
- PHÉNYLÉTHANE** (*Hexa*-). Form. à part. du pentaphényléthane; ident. avec le triphénylméthyle, 4, 1223 (*Tchitchibabine*).
- PHÉNYLÉTHANE** (*Penta*-). Déc. en tétra et hexa phényléthanes, 4, 1223 (*Tchitchibabine*).
- PHÉNYLÉTHANE** (*Tétra*-). Form. à part. du peroxyde de l'alc. triphénylisobutylénique, 4, 798 (*Kohler*). — Form. à part. du pentaphényléthane, 4, 1223 (*Tchitchibabine*).
- PHÉNYLÉTHANE-DICARBONIQUE-2.2'** (*Di- α . β -*). (*Ac.*). Prép. et propr. du dér. dinitré-4.4', 4, 1066 (*Green, Davies, Horsfall*).
- PHÉNYLÉTHANE-TRICARBONIQUE-2.2.3** (*Ac.*). Prép. par cond. des éth. malonique et phénylbromacétique; propr. transf. en ac. phénylsuccinique, 4, 1060 (*Hahn, Walter*).
- PHÉNYLTHÉNYLAMIDINE** (*Di*-). Form. par cond. de la carbodiphénylimide avec CH^3MgI , 4, 1321 (*Busch, Hobein*).
- PHÉNYLTHÉNYLAMIDINE** (*Tri*-). Form. par cond. de la carbodiphénylimide avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgI}$; propr., 4, 1321 (*Busch, Hobein*).
- PHÉNYL- β -ÉTHYLAMINE**. Act. de la tyrosinase sur le dér. oxy-4, 3, 339. — Act. de la tyrosinase, 3, 340 (*Bertrand*). — Act. de la diastase de la poche du noir de la seiche sur le dér. oxy-4, 4, 1377 (*Neuberg*).
- PHÉNYLTHÉNYLCÉTONE** (*Bis-di*-). Form. par cond. de $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ avec la benzyldène-méthyl-diphényléthylcétone. Propr., dér. bromé, 4, 1146 (*Kohler*).
- PHÉNYLTHÉNYLCÉTONE** (*Éthyl-di*-). Form. par cond. de $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ avec la benzyldène-éthylméthylcétone. Propr., oxime, 3, 1144 (*Kohler*).
- PHÉNYLTHÉNYLCÉTONE** (*Isobutyl-tert.-di- β . β -*). Form. par cond. de $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ avec la benzyldène-pinacolone. Propr., dér. bromé-4, 4, 1145 (*Kohler*).
- PHÉNYLTHÉNYLCÉTONE** (*Isopropyl-di- β . β -*). Form. par cond. de $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ avec la benzyldène-méthylisopropylcétone. Propr., oximes, dér. α -bromé, 4, 1145 (*Kohler*).
- PHÉNYLTHÉNYLCÉTONE** (*Méthyl-di- β . β -*). Form. du dér. tétraméthylidiaminé; propr., oxime, semicarb., 3, 1181 (*Fosse*). — Form. par cond. de la benzyldèneacétone avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$; propr., oxime. Prép., propr., et oxime du dér. *p*-méthoxylé, 4, 1144, 1145 (*Kohler*).
- — (*Benzyldène*-). Form. par cond.

le la dibenzylidène-acétone avec C^2H^5MgBr ; propr., oxime, dibromure, **4**, 1145. — Cond. avec C^2H^5MgBr et C^6H^5MgBr , **4**, 1146 (Kohler).

ÉNYLÉTHYLÉTONE (PHÉNYL- β -BUTYL-DI-). Form. par cond. de la benzylidène-méthyl-phényl- β -butyl-étone avec C^2H^5MgBr et de la benzylidène-méthylidiphényléthyl-étone avec C^2H^5MgBr . Propr., dér. bromé, **1**, 1146 (Kohler).

ÉNYLÉTHYLÉTONE (PHÉNYL-DI- β - β). Form. du dér. tétraméthylidiaminé-**4**, propr., **3**, 1181 (Fosco). — Form. par cond. de C^2H^5MgBr avec la benzylidène-acétophénone. Dér. *o*- et *p*-méthoxylés, **4**, 1146 (Kohler).

ÉNYLÉTHYLÈNE (BIS-DI-). Couleur des dissol., **4**, 241 (Hantzsch, Glover).

ÉNYLÉTHYLÈNE (TÉTRA-). Form. par cond. du β -triphénylchlorométhylène avec l'ald. benzoïque, **4**, 1424 (Schmidlin).

ÉNYLÉTHYLIQUE (Alc.). Déshydrogénéat. catalyt., **3**, 123 (Bouveault). — Form. à part. de la phénylalanine pendant la fermentat. alcool. du sucre, **4**, 1531 (Ehrlich).

(Oxy-4-). (Alc.). Form. à part. de la tyrosine pendant la fermentat. du sucre, **4**, 1530 (Ehrlich).

ÉNYL- β -ÉTHYLMALONIQUE (γ -BENZYLIDÈNE-). Form. par cond. de C^2H^5MgBr avec l'éth. cinnamylidène-malonique. Propr., éth. méthyl., xydat., **4**, 800 (Reimer).

ÉNYL-VINYLE (Oxyde). Form. du dér. ω -dibromé par act. du phénate de Na sur le dibromiodoéthylène. Propr., **4**, 773, 774 (Lawrie).

ÉNYL- β -GLUTARIQUE (Ac.). Constit. u prod. de nitration, purif. du dér. nitré, **4**, 246 (Meerwein, Schröer). — Prép. et propr. des dér. nitré, *m*-aminé, *p*- et *m*-hydroxylés, **1**, 935 (Kretz).

ÉNYLGLUTARIQUE (DI- α - β) (Ac.). Form. du mononitrile et de l'ac. par cond. du cyanure de benzyle odé avec l'éth. cinnamique. Propr., **1**, 1324 (Avery, Mc Dole).

ÉNYLGLYCÉRINE (DI- α - α). Prép. par cond. de C^2H^5MgBr avec le glycérate de méthyle. Propr., **4**, 1410 (Paal, Zahn).

ÉNYLGLYCOL. Form. de l'éthylène-chlorhydrine- β par cond. de l'éth. ichloré avec C^2H^5MgBr . Propr., transf. en acétophénone, **4**, 1322 (Houben, Fuhrer).

ÉNYLGLYCOLIQUE (Ac.). Form. par hydrol. de la prulaurasine, de la ambunigrine, de l'amygdonitrile-

glucoside, **4**, 223 (Bourquelot, Hérissay). — Prép. des homologues à part. des ac. phényllartroniques, **3**, 834 (Guyot). — Courbes des pt. de congél. des phénylglycolates *d* et *l* de *l*-menthyle, **4**, 75 (Findlay, Hickmans). — Vit. de saponif. des éth. *l*-bornyl et *l*-menthyl. des stéréoisom. actifs, **4**, 78 (Mc Kenzie, Thompson). — Cond. du nitrile avec la méthylamine, **4**, 717 (Gabriel). — Saponificat. fractionnées du *p*-phénylglycolate de *l*-menthyle, **4**, 920 (Mc Kenzie, Muller). — Racémisat. par les alcalis, **4**, 1026 (Winther). — Sel de Gl, **4**, 1115 (Glassmann). — Éthérificat. par HCl alcool., **4**, 1138 (Kailan).

— (Oxy-2.5-) (DI-) (Ac.). Prép. et propr., **4**, 314 (Neubauer Flatow).

PHÉNYLGLYCOLIQUE (DI-) (Ac.). Prép. des éth. tétraméthyl-di-*p*-aminés méthyl., propyl., isobutyl., amyl. et phénylique par cond. de la diméthylaniline avec les oxalates corresp. et $AlCl^3$. Propr., **3**, 477 (Guyot, Marcotte).

PHÉNYLGLYCYLAMINO-ACÉTIQUE (Ac.). Prép. et propr. du dér. *n*-carboxylé, lactone corresp. et dér. **4**, 1499, 1500 (Leuchs, Manasse).

PHÉNYLGLYOXYLIQUE (Ac.). Prép. des éth. diméthylaminés-4 méthyl., propyl., isobutyl., amyl. et phénylique par cond. de la diméthylaniline avec les oxalates corresp. et $AlCl^3$, propr., **3**, 477 — Prép. et propr. des éth. éthyl. diéthylaminé-4 et diphénylaminé-4, **3**, 478 (Guyot, Marcotte). — Prép. des homologues à part. des ac. phényllartroniques, **3**, 804 (Guyot). — Prép. et propr. du dér. dihydroxylé-2.5 à part. du dér. *o*-hydroxyle, **4**, 314 (Neubauer, Flatow).

PHÉNYLGUANIDINE (DI-). Cond. du dér. *p*-bromanilidé avec ClH^5O , **4**, 281 (Busch, Brandt).

PHÉNYLGUANIDINE (OXALYL-DI-). Transposition de l'isom. sym. en isom. asym., **4**, 1164 (Dieckmann, Kammerer).

PHÉNYLGUANYLAMINE (TRI-2.4.5-). Prép. par cond. de la benzamidine avec la carbodiphénylimide. Propr., chlorh., sulfate, sels de Co, Cu, Ni, **4**, 1490 (Ley, Muller).

PHÉNYLGUANYL-1-SEMICARBAZIDE (PHÉNYL-4-DI-). Prép. par act. de la carbodiphénylimide sur la phényl-4-semicarbazide. Propr., **4**, 281 (Busch, Blume).

PHÉNYL- α -HEPTADIÈNE- α . γ (É-MÉTHYL-). Prép. Propr., **4**, 438 (Klages).

PHÉNYL- α -HEXADIÈNE- α . γ . Prép., propr., **4**, 438 (Klages).

PHÉNYL- α -HEXADIÈNE-2,3 (β -MÉTHYL-). Prép., propr., 4, 438 (*Klages*).
 PHÉNYL- α -HEXYLÈNE- β . Prép., propr., 4, 438 (*Klages*).
 PHÉNYLHYDANTILE (Di-). Prép. à part de la phényl-4-hydantoïne; propr., constit., hydrol., méthylat., ident avec la pseudophénylhydantoïne, 4, 717 (*Gabriel*), 4, 717, 718 (*Pinner*).
 PHÉNYLHYDANTILE (Di-) (MÉTHYL-) (Di-). Prép. propr., 4, 717 (*Gabriel*).
 PHÉNYLHYDRAZINE. Act. sur div. cétones vinyliées et β -chloréthylées. Form. d'alcoylphényl-1-pyrazolines, 3, 277 (*Maire*). — Applic. du phénylsulfocarbazine au dos. de CS² dans les benzols, 3, 257 (*Bay*). — Hydrazone de la β -naphthylphénylcétone, 3, 738 (*Perrier, Caille*). — Hydrazone de la β -naphthylphénylcétone, 3, 918 (*Caille*). — Cond. avec les éth. hexahydrobenzoylacétiques, 3, 961 (*Wahl, Meyer*). — Chal. de neutralisat. par l'ac. picrique en sol. benzénique. Picrate, 3, 1026 (*Vignon, Evieux*). — Cond. avec CS² et l'aniline, la benzidine, la pipéridine, etc., 4, 161, 162 (*Löschnitsch*). — Bisphénylhydrazide β -y-dioxypropyl-malonique, 4, 230 (*Leuchs, Splittstesser*). — Act. sur le chlorure acéthédroxamique, 4, 236 (*Wieland*). — Act. sur l'ac. citraconique. Phénylhydrazides citraconique, citradibromométhylsuccinique, bromocitraconique, phényl-1-méthyl-3-pyrazolidone-5-carbonique-3, 4, 253 (*Fichter, Fusz*). — Hydrazone de l'ald. iodo-4-benzoïque, 4, 254 (*Fichter, Philipe*). — Act. de CS² et NH³ et du chloracétate d'éthyle, 4, 260 (*Andreasch*). — Form. par act. de NH³Cl sur C⁶H⁵NH², 4, 308 (*Raschig*). — Hydrazones de div. dioxy-acétophénonés et benzophénonés, 4, 310 (*Torrey, Kipper*). — Coeff. de frottement interne; solub. de (C⁶H⁵)₄Nl et cond. électr. des sol., 4, 403, 415 (*Walden*). — Oxydat. par O en sol. alcaline, 4, 442 (*Chattaway*). — Act. sur l'oxyde du benzonitrile, 4, 443 (*Wieland*). — Cond. avec l'ac. dibromo-5,5-diphényl-1,3-barbiturique, 4, 460 (*Whiteley*). — Phénylhydrazone de l'ac. salicylique. Propr., sel de pipéridine, 4, 489 (*Schröter, Flooh*). — Act. sur l'ac. dichloracétique, 4, 581, 583 (*Busch, Meussdorffer*). — Prép. des benzoylacétyl et éthylcarboxyphénylhydrazones de la quinone, transf. en dér. de l'oxazobenzène, 4, 582 (*Willstaetter, Veraguth*). — Act. sur le diméthyl-2,4-quinol, 4, 589 (*Bamberger, Reber*). — Hydrazone

de l'o-méthoxyphényltricétobutane, 4, 686 (*Sachs, Herold*). — Act. des dér. acétyl et benzoyl sur l'opnaphthoquinone, 4, 688 (*Auwers*). — Act. sur le dibromodibenzyl-9,10-anthracène, 4, 700 (*Lippmann, Fritsch*). — Cond. de l'hydrazone benzoïque avec la phénylazoimide, 4, 721 (*Dimroth, Merzbacher*). — Cond. avec l'hémène, 4, 725 (*v. Fuerth*). — Act. sur les comp. cétoniques, équil., 4, 747 (*Acree, Johnson*). — Cond. avec l'ac. camphoroxalique, 4, 808 (*Tingle, Robinson*). — Oxydat., 4, 862 (*Chattaway*). — Cond. du dér. benzoyl avec la dichloro-1,5-naphthoquinone-2,6, 4, 868 (*Willstaetter, Parnas*). — Act. sur les lignocelluloses, 4, 903 (*Cross, Bevan, Briggs*). — Act. sur le dicarboxyaconitate de méthyle, 4, 906 (*Ruhemann*). — Constit. des phénylhydrazones et osazones des α -dicétones, 4, 917 (*Baly, Tuck, Marsden, Gazdar*). — Act. sur le chlorh. de dibenzhydrazide. Act. des dér. α et β -acétylés sur ce chlorh., 4, 948 (*Stollé*). — *n*-Nitro et *n*-nitroso-phénylhydrazides camphoriques, 4, 1007 (*Wootton*). — Cond. du dér. acétyl avec les ac. maloniques, 4, 1013 (*Michaelis, Schenk*). — α et β hydrazones du glucose, 4, 1042 (*Behrend*). — Pt de f.; pt f. de div. osazones, 4, 1218 (*Fischer*). — Act. sur l'ac. itadibromopyrotartrique. Phénylhydrazones de la phénylhydrazide de l'ac-ald. succinique, diphenyldihydrotétrazine, 4, 1219 (*Fichter, Guggenheim*). — Cond. avec l'ac. méthazonique, 4, 1490 (*Meister*). — Comb. avec MgI² et MgBr², 4, 1567 (*Menschutkin*). — Der. α -trichloracétyl- β -benzoyl, 4, 1613 (*Spiegel*). — (Bromo-2). Propr., cond. avec l'ac. dichloracétique, 4, 582 (*Busch, Meussdorffer*). — (Bromo-4). Act. sur les ac. citra et mésadibromométhylsucciniques, 4, 253 (*Fichter, Vortisch*). — Act. sur le chloracétate de Na, 4, 581 (*Busch, Meussdorffer*). — Cond. avec l'isonitrosoacétylacétone, 4, 600 (*Sachs, Asleben*). — Hydrazone du tricétopentane, 4, 687 (*Sachs, Herold*). — Cond. de l'hydrazone benzoïque avec la phénylazoimide, 4, 721 (*Dimroth, Merzbacher*). — Cond. avec l'hémène, 4, 725 (*v. Fuerth*). — Cond. avec l'ac. camphoroxalique, 4, 808 (*Tingle, Robinson*). — Oxydat., 4, 862 (*Chattaway*). — Hydrazide camphorique et dér. *n*-nitré et *n*-nitrosé, 4, 1007 (*Wootton*). — Act. sur l'ac. itadibromopyrotar-

- trique. Hydrazone-hydrazine de l'ald.-ac. succinique, 4, 1219 (*Fichter, Guggenheim*).
- (*Chloro-2*). Act. sur le monochloracétate de Na, 581. — Cond. avec l'ac. chloracétique, 4, 582 (*Busch, Meussdörffer*).
- (*Chloro-4*). Cond. avec l'ac. dichloracétique, 4, 582 (*Busch, Meussdörffer*).
- (*Iodo-2*). Cond. avec l'ac. dichloracétique, 4, 582 (*Busch, Meussdörffer*).
- (*Iodo-4*). Hydrazone benzoïque, act. sur l'ac. mésadibromométhylsuccinique, 4, 254 (*Fichter, Philipp*).
- (*Iodo-2.4*) (*Di*). Hydrazone benzoïque, 4, 254 (*Fichter, Philipp*).
- (*Méthoxy-2*). Act. sur le monochloracétate de Na, 4, 581. — Act. sur l'ac. dichloracétique, 4, 582 (*Busch, Meussdörffer*).
- (*Méthoxy-4*). Act. sur le chloracétate de Na, 4, 581 (*Busch, Meussdörffer*).
- (*Nitro-4*). Form. du dér. d'acétylé par act. de l'ac. thiolacétique sur le thiolacétate de *p*-nitrobenzène, 4, 16 (*Friedlaender, Chwala*). — Act. sur les ac. citra et mésadibromométhylsucciniques, 4, 253 (*Fichter, Vortisch*). — Hydrazide citraconique, 4, 254 (*Fichter, Fueg*). — Hydrazone de la diphenyl-1.3-alloxane, 4, 462 (*Whiteley*). — Réduct. de l'hydrazide carbamique, 4, 481 (*Borsche, Reclaire*). — Hydrazone de l'isonitrosobenzoylacétone, 4, 601 (*Sachs, Asleben*). — Cond. avec le diméthyl-2.4-quinol, 4, 679 (*Bamberger*). — Cond. avec l'ac. méthazonique, 4, 1490 (*Meister*). — Dér. trichloracétylé, 4, 1613 (*Spiegel*).
- (*Nitro-2.4*) (*Di*). Dér. div., act. de l'hydrazine, 4, 1215 (*Curtius, Mayer*).
- (*Nitro-2.4.6*) (*Tri*). Act. de l'hydrazine, 4, 1216 (*Curtius, Mayer*).
- PHÉNYLHYDRAZINE (BENZYL-). Cond. avec l'ac. dibromo-5.5-diphényl-1.3-barbiturique, 4, 460, 462 (*Whiteley*).
- PHÉNYLHYDRAZINE (*Di-α*). Cond. avec l'ac. dibromo-5.5-diphényl-1.3-barbiturique, 3, 460, 462 (*Whiteley*).
- PHÉNYLHYDRAZINE (MÉTHYL-). Transf. de l'hydrazone de la phénylisopropylcétone en indolinol, 4, 279 (*Jenisch*). — Cond. avec l'ac. dibromo-5.5-diphényl-1.3-barbiturique, 4, 460, 462 (*Whiteley*). — Hydrazone du tricotépentane, 4, 687 (*Sachs, Hérolde*). — Cond. avec la dibenzoyl et la di-*p*-bromo-benzoylhydrazine, 4, 949 (*Stollé*).
- PHÉNYLHYDRAZINE (*Tri*-). Prép. par act. de C^2H^4MgBr sur la phénylhydroxylamine. Propr., dér. nitrosé, transf. en *n*-phénylbenzidine, 4, 669 (*Busch, Hobein*).
- PHÉNYLHYDRAZINE-β-SULFONIQUE (BENZÈNE-AZO-4-) (Ac.). Form. par act. de SO^2 sur le diazobenzène, sels div., 4, 1614, 1615 (*Franke, Trøger*). — Propr., oxydat., cond. avec div. ald., constit., 4, 1615 (*Trøger, Berlin, Franke*).
- PHÉNYLHYDRAZINO-ACÉTIQUE (Ac.). Prép., propr. et dér. des dér. *p*-méthoxylé et *p*-bromé, 4, 581. — Cond. de l'éth. avec l'ac. isosulfocyanique et l'isosulfocyanate d'éthyle, 4, 607 (*Busch, Meussdörffer*).
- PHÉNYLHYDRAZINO-FORMIQUE (Ac.). Cond. de l'éth. avec la quinine, 4, 582 (*Willstaetter, Veraguth*).
- PHÉNYLDROXYLAMINE. Form. du dér. nitré-3 par réduct. du *m*-dinitrobenzène par $AmSH$ en sol. dans l'éth. acétique, 4, 242 (*Brand*). — Act. de C^2H^4MgBr . Transf. en triphénylhydrazine. Act. de C^2H^4MgBr sur le dér. *p*-chloré, 4, 669 (*Busch, Hobein*).
- PHÉNYLIMIDE (CARBO-DI-). Act. de la semicarbazide, de la phényl-*i*-semicarbazide, 4, 281 (*Busch*). — Cond. avec div. dér. organo-Mg, 4, 1321 (*Busch, Hobein*).
- PHÉNYLIMINO-OXALIQUE (BIS-) (Ac.). Prép. et propr. du chlorure, transf. en isatine, 4, 1413, 1414 (*Bauer*).
- PHÉNYLIODONIUM (*Di*-). Pou. rot. du tartrate, 4, 780 (*Pribram*). — Sels div. des dér. *m*-nitré et *d*-*m*-nitré, 4, 858, 859 (*Willgerodt, Wikander*). — Sels div. des dér. *p*-acétabiné, *p*-acétabiné, *p*-aminé, 4, 859, 860 (*Willgerodt, Naegeli*). — Iodure et bromure du dér. *p*-iodé, 4, 869 (*Willgerodt, Heusner*). — Prép. du chlorure et de l'iodure (exp. de cours), 4, 1131 (*Willgerodt*). — Chromate, 4, 1183 (*Briggs*).
- PHÉNYLISOAMYLCÉTONE (PHÉNYL-). Form. par cond. de la dypnone avec C^2H^4MgBr , propr., oxime, 4, 1147 (*Kohler*).
- PHÉNYL-α-ISOAMYLÈNE-α. Prép. et propr. du dér. *p*-diméthylaminé, picrate, chloroplatinate, 4, 1495 (*Sachs, Weigert*).
- PHÉNYL-α-ISOAMYLIQUE (Alc.). Prép. et propr. du dér. *p*-diméthylaminé, iodométh., 4, 1495 (*Sachs, Weigert*).
- PHÉNYL-α-ISOBUTYLÈNE. Prép. et propr. du dér. *p*-diméthylaminé, picrate, 4, 1495 (*Sachs, Weigert*).

- PHÉNYLISOBUTYLÉNIQUE- α** (Tri- α , γ , γ) (Alc.). Form. par cond. de C^6H^5MgBr avec l'éth. α -méthylcinnamique. Propr. du peroxyde, **4**, 797, 798 (Kohler).
- PHÉNYL- α -ISOBUTYLIQUE** (Alc.). Prép. et propr. du dér. *p*-diméthylaminé, iodométh., **4**, 1495 (Sachs, Weigert).
- PHÉNYL- γ -ISOBUTYLIQUE** (Alc.). Form. par cond. de l'alc. propyl. avec le benzylate de Na, **3**, 408, 501, 506 (Guerbet).
- PHÉNYL- α -ISOBUTYRIQUE** (Ac.). Act. de SOH^2 , **4**, 1137 (Bistrzycki, Mauron).
- PHÉNYLISOCROTONIQUE** (Ac.). Transf. en ac. benzoylacrylique par I et CO^2Na^2 , **3**, 182. — Transf. en anh. mixtes de l'ac. benzoylacrylique, **3**, 882 (Bougault). — C^6 d'éthérilicat., **4**, 78 (Sudborough, Thomas). — Form. par cond. de l'ald. phénylacétiquo avec l'éth. malonique, **4**, 257 (Fichter, Alber).
- PHÉNYLISOCROTONIQUE** (Di- β , γ) (Ac.). Prép. par cond. de l'ald. benzoïque avec le phénylsuccinate de Na, propr., sels de Ba, Ca, act. de HBr, **4**, 256 (Fichter, Latzko).
- PHÉNYLISOCROTOPHÉNONE**. Prép. à part. du diphenylbutadiène, propr., dér. benzoylé énolique, oxime; cond. avec l'ald. benzoïque, **4**, 1498, 1499 (Wioland, Stenze).
- PHÉNYLISOHEPTANE**. [PHÉNYL-3-DIMÉTHYL-2,4-HEPTANE]. Prép., propr., picrate, iodométh., **4**, 1495 (Sachs, Weigert).
- PHÉNYL- α -ISOHEXYLÈNE- α** . Prép. et propr. du dér. *p*-diméthylaminé; Picrate, chloroplat., **4**, 1495 (Sachs, Weigert).
- PHÉNYL- α -ISOHEXYLIQUE** (Alc.). Prép. et propr. du dér. *p*-diméthylaminé; iodométh., **4**, 1493 (Sachs, Weigert).
- PHÉNYLISOPENTADIÈNE**. Form. par act. de CH^3MgBr sur l' α -méthylcinnamate de méthyle. Propr., **4**, 798 (Kohler).
- PHÉNYLISOPROPYLCÉTONE** (PHÉNYL-DI- β , β). Form. par cond. de C^6H^5MgBr avec l'éth. α -méthylcinnamique. Dér. α -bromé, propr. — Form. du dér. α -hydroxylé à part. du peroxyde de l'alc. triphénylisobutylénique, **4**, 797 (Kohler).
- PHÉNYL- α -ISOPROPYLIQUE** (Alc.). Form. du dér. méthoxylé-4- γ -iodé par act. de IOH sur l'estragol; propr., transf. en oxyde et glycol. Prép. et propr. des dér. méthoxylé-4- γ -diéthyl et diméthylaminés par act. de la diéthyl et de la diméthylamine sur le dér. γ -iodé, **3**, 221 (Daufresne).
- PHÉNYLISO-UNDÉCANE**. [PHÉNYL-5-DI-MÉTHYL-2,8-NONANE]. Prép., propr., iodométh., **4**, 1495 (Sachs, Weigert).
- PHÉNYL- α -LACTIQUE** (Ac.). Form. des lactones des dér. nitres par act. de $NaOH$ sur les ac. nitrophényl- β -bromopropioniques, **4**, 54 (Heller). — Prép. du dér. dihydroxylé-2,2 non ident. avec l'ac. ur-leucique, **1**, 313 (Neubauer, Platow).
- PHÉNYLMALÉIQUE** (Ac.). Form. à part. du trichlorométhylphénylcarbinol, **3**, 1049 (Savarina).
- PHÉNYLMALÉIQUE** (Di-) (Ac.). Prép. et propr. de la γ -bromopropylamide, de la β -brométhylamide et de l'imide- α -acétique, **4**, 1532 (Bartholdy).
- PHÉNYLMALONIQUE** (Di-) (Ac.). Prép. des éth. des dér. substitués par cond. des phénols, amines et carb. aromat. avec les éth. mésosamiques. Propr., **3**, 813, 804 (Guyot).
- PHÉNYLMALONIQUE** (Ac.). Act. de $AlCl^3$, **3**, 1049 (Deuss). — Act. de PCl^3 , **4**, 496 (Michaelis, Linko). — Infl. sur la saponificat. des nitrates alcool. par KOH , **4**, 817 (Klason, Carlson). — Act. sur l'alc. benzyl. en prés. de KOH , **4**, 848 (Carlson). — Cond. avec div. ac. non saturés, **4**, 1534 (Posner).
- PHÉNYLMERCAPTAN- α -S-CHLOROPHOSPHINE**. Prép. par act. de PCl^3 sur le phénylmercaptan. Propr., dér. sulfuré, **4**, 496 (Michaelis, Linko).
- PHÉNYLMERCAPTAN-S-CHLOROPHOSPHINE** (Tri-). Prép. par act. de PCl^3 sur le phénylmercaptan. Propr., oxyde, sulfure, sélénure, **4**, 496, 497 (Michaelis, Linko).
- PHÉNYLMÉTHANE** (Di-). Cond. avec le chlorure d'acétyle et $AlCl^3$, **3**, 1036 (Dural). — Act. de l'ozone, **4**, 1535 (Molinari). — Constit., **4**, 1623 (Kaufler).
- — (Amino-4,4') (Di-). Dér. diformylé, cond. avec CH^3O (Orlot). — Dér. diphtalylé, dithiourée, **4**, 1624 (Kaufler, Borel).
- — (Amino-4-oxo-4-tétrachloro-2,3,5,6-). — Prép. du dér. α -diéthyl par cond. de la diéthylaniline avec le pseudobromure de tétrachlorocrésol; propr., dér. acétylé, **4**, 674 (Zincke, Hunke).
- — (Chloro-4-). Prép. à part. de 2 chlorobenzophénone. Propr., **4**, 333 (Montagne).
- — (Chloro-dioxy-4,4') (Oct-). Prép. à part. du bromure de 2-chloro-*p*-oxy-benzylpyridine. Propr., dér. acétylé, act. de Na^2 de Br, **4**, 674 (Zincke, Hunke).
- — (Nitro-3,3') (Di-). Prép. par oxydat., **4**, 1068 (v. Baeyer, Bentheim).

- PHÉNYLMÉTHANE (Di-) (ACÉTYL-). Prép., propr., der., **3**, 1008 (*Duval*).
- (ACÉTYL-) (Di-). Prép., propr., oxime, **3**, 1008 (*Duval*).
- (BENZOYL-2-). Prép. et propr. du dér. *p,p'*-tétraméthyl-diaminé, réduct., oxyd., **3**, 1180. — Cond. des dér. tétraméthyl-diaminé et diéthylaminodiméthylaminé avec la diméthyl et la diéthylaniline, **3**, 1180, 1181 (*Guyot, Pignet*).
- (BENZYL-2-). Prép., propr., **3**, 1180 (*Guyot, Pignet*).
- PHÉNYLMÉTHANE (Tri-). Form. par cond. de la chloropiridine et C⁶H⁵ en prés. de AlCl³, **3**, 727 (*Bœdtker*).
- Temp. et pression critiques des sol. dans l'éther, **4**, 399 (*Centnerszwer, Pskalneet*). — Spectre d'absorpt., **4**, 922 (*Baker*). — Form. à part. du pentaphénylthane, **4**, 1223 (*Tchitchibabine*). — Constit. des colorants dérivés, **4**, 1421 (*Gomberg*); **4**, 1423 (v. *Baeyer*). — Constit. des dér., **4**, 1425 (*Tchitchibabine*).
- (Amino-2-). Form. à part. du nitré corresp., **4**, 999 (*Kliegh*).
- (Amino-3-4-). (Di-). Prép. et propr. du dér. *n*-tétraméthylé, **4**, 1068 (v. *Baeyer, Diehl, Bentheim*).
- (Amino-3-4-4'-). (Tri-). Prép., propr., oxydat., **4**, 1069 (v. *Baeyer, Bentheim*).
- (Bromo-4- α -chloro-). Constit. ; act. de AgCl sur la sol. dans SO² liq., **4**, 1420. — Act. de Ag, **4**, 1422 (*Gomberg*). — Déc. hydrolytique, **4**, 1425 (*Tchitchibabine*).
- (Bromo-4-4'-4''- α -chloro-). (Tri-). Constit. ; act. de AgCl sur la sol. dans SO² liq., **4**, 1420 (*Gomberg*); **4**, 1423 (v. *Baeyer*). — Act. de Ag, **4**, 1422 (*Gomberg*). — Comb. avec FeCl³, constit., **4**, 1423 (v. *Baeyer*). — Déc. hydrolytique, **4**, 1425 (*Tchitchibabine*).
- (Bromo-4-4'-dichloro-4- α -). (Di-). Form. à part. du dér. tribromé-4-4'-4''- α -chloré, **4**, 1420 (*Gomberg*).
- (α -Bromo-trichloro-4-4'-4''-). Propr., comb. avec FeCl³ et FeBr³; constit., **4**, 1423, 1424 (v. *Baeyer*).
- (Bromo-4-trichloro-4-4'- α -). Form. à part. du dér. tribromé-4-4'-4''- α -chloré, **4**, 1420 (*Gomberg*).
- (α -Chloro-). Constit. du dér. magnésien, **4**, 1421 (*Gomberg*). — Comb. des dér. magnésiens α et β avec l'ald. benzoïque, **4**, 1424, 1425 (*Schmidlin*). — Cond. du dér. Mg avec le benzoate d'éthyle, CO², **4**, 1425, 1426 (*Tchitchibabine*).
- (Chloro-4-). Form. par oxydat. de la *p*-dichlorobenzopinacoline, **4**, 263 (*Montagne*).
- (Chloro-4- α -). (Di-). Form. à part. du dér. bromé-4- α -chloré, **4**, 1420 (*Gomberg*).
- (Chloro-4-4'-). (Di-). Form. à part. de la dichlorobenzopinacoline, **4**, 263 (*Montagne*).
- (Chloro- α -4-4'-4''-). (Tétra-). Form. à part. du dér. tribromo-4-4'-4''- α -chloro, **4**, 1420 (*Gomberg*).
- (α -Chloro-methoxy-2-). Prép., propr., 1067 (v. *Baeyer, Diehl*).
- (α -Chloro-triiodo-4-4'-4''-). Comb. avec FeCl³; propr., constit., **4**, 1423, 1424 (v. *Baeyer*).
- (Méthoxy-2-). Prép., propr., **4**, 1067 (v. *Baeyer, Diehl*).
- (Méthoxy-2-2'-). (Di-). Prép., propr., **4**, 1068 (v. *Baeyer, Diehl, Bentheim*).
- (Nitro-2-). Prép. par cond. du chlorure d'*o*-nitrobenzylidène avec C⁶H⁵ et AlCl³, propr., réduct., **4**, 998 (*Kliegh*).
- (Oxy-2-). Prép., propr., **4**, 1067 (v. *Baeyer, Diehl*).
- (Oxy-3-). Prép., propr., **4**, 1064 (v. *Baeyer, Diehl*).
- PHÉNYLMÉTHANE (Tri-) (BENZOYL-4-). Prép. par cond. de l'ald. benzoïque avec le dér. magnésien α du triphénylchlorométhane et par cond. du benzène avec l' ω -dibromo-*p*-tolylphénylcétone. Propr., **4**, 1424, 1425 (*Schmidlin*).
- PHÉNYLMÉTHANE-CARBONIQUE-2 (Di-) (Ac-). Cond. du chlorure *p*-diméthylaminé avec la diméthylamine, **3**, 1180 (*Guyot, Pignet*).
- PHÉNYLMÉTHANE-DIQUINONE-4-5-4'-5' (Di-). Form. du dér. hexachloré à part. de l'octochloro-dioxy-4-4'-diphénylméthane. Propr., **4**, 674 (*Zincke, Hunko*).
- PHÉNYLMÉTHYL-CÉTONE (PHÉNYL-DI-). Form. à part. du peroxyde de l'ald. tétraphénylpropylénique; oxime, **4**, 796 (*Köhler*).
- PHÉNYLMÉTHYLE (Tri-). Constit., **4**, 590. — Constit., ident. avec l'hexaphénylthane, **4**, 1222 (*Tchitchibabine*). — Constit., **4**, 1422 (*Gomberg*). — Form. par act. du triphénylchlorométhane sur son dér. Mg. Constit., **4**, 1424, 1425 (*Schmidlin*). — Constit., **4**, 1426 (*Kehrmann, Wentzel*); **4**, 1426 (*Tchitchibabine*).
- PHÉNYLNITROMÉTHANE (α -Cyano-) Sel d'Ag, éth. méthyl., propr., **4**, 83 (*Hantzsch*).
- (Nitro-2-). Sels colorés de K, Na, Ag, Pb, **4**, 84 (*Hantzsch*).
- (Nitro-3-). Color. des sels, **4**, 84 (*Hantzsch*).
- (Nitro-4-). Sels colorés de Li, Na, K, Rb, Cs, etc., **4**, 83, 84 (*Hantzsch*).
- PHÉNYL-5-OCTANONE-3 (MÉTHYL-6-).

- Form. par cond. de $C^6H^5CH(CH^3)MgBr$ avec la benzylidène-méthyléthylcétone. Propr., oxime, **4**, 1144 (*Kohler*).
- PHÉNYLOXALAMIDINE (TÉTRA-). Prép., propr., picrate, oxalate, **4**, 1414 (*Bauer*).
- PHÉNYLOXALHYDRAZIDINE (TÉTRA-). Prép., propr., **4**, 1414 (*Bauer*).
- PHÉNYLOXALURIQUE (ISO-DI-) (Ac.). Form. des éth. méthyl. et éthyl. à part. des semiorthoxalates anilido-triméthyl. et triéthylque; propr., **4**, 123 (*Lander*).
- PHÉNYL-1-PARABANIQUE (Ac.). Form. du dér. phényliminé-2 à part de l'ac. diphenyl-1.3-imino-4-parabanique. Form. par cond. de la phénylurée avec l'éth. oxalique, **4**, 1164 (*Dieckmann, Kammerer*).
- PHÉNYLPARABANIQUE (DI-) (Ac.). Form. à part. des isodiphenyloxalates de méthyle ou d'éthyle, **4**, 123 (*Lander*).
- PHÉNYLPARABANIQUE (DI-1.3-) (Ac.). Form. du dér. iminé-4 par cond. de CNH avec l'isocyanate de phényle; transposition. Cond. avec l'isocyanate de phényle, phényluréthane, **4**, 1164 (*Dieckmann, Kammerer*).
- PHÉNYL- α -PENTADIÈNE- α,γ . Prép., propr., hydrogénat., **4**, 438 (*Klages*). — Form. du der. *p*-diméthylaminé par cond. de l'ald. *p*-diméthylaminocinnamique avec C^6H^5MgBr . Propr., picrate, **4**, 1323 (*Sachs, Weigert*).
- PHÉNYL- α -PENTÈNE- β . Prép. à part. du phénylpentadiène; propr., oxydat. à l'ozone, **4**, 438 (*Klages*).
- PHÉNYL-PENTÈNE-2-OL-2 (MÉTHYL-4.4-) (DI-). Prép. et propr. de l'acétate et de l'éth. diphenylméthylique, **4**, 1145 (*Kohler*).
- PHÉNYL- α -PROPANE. Form. du dér. diméthoxylé-4.3-iodé- γ par act. de I et H_2O sur l'estragol en prés. de CH_3OH . Propr., act. de KOH , **3**, 222 (*Daufresne*).
- PHÉNYL- β -PROPANE- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -TÉTRACARBONIQUE (Ac.). Act. de NH^3 sur l'éth. α -bromé, **4**, 934 (*Ketz*).
- PHÉNYLPROPIOLIQUE (Ac.). Prép. du biiodure. Add. d'iode en sol. aq. ou alcool., **4**, 115 (*James, Sudborough*). — Prép. et propr. des éth. menthyl. et bornyl., **4**, 1004 (*Hildtich*). — Act. de l'ozone, **4**, 1385 (*Molinari*). — Polymérisat. de l'éth. en éth. phénylnaphtalène-dicarbonique, **4**, 1429 (*Pfeiffer, Möller*).
- (Bromo-éthoxy-2-) (Ac.). Form. à part. de l'ac. éthylcoumarique. Propr., **4**, 791 (*Michael, Lamb*).
- (Éthoxy-2-) (Ac.). Form. à part. du dibromure de l'ac. éthylcoumarique. Propr., fixat. de HBr , **4**, 791 (*Michael, Lamb*).
- (Nitro-2-) (Ac.). Fixation de I. C^6H^5 de vitesse, **4**, 115 (*James, Sudborough*). — Act. de l'ozone, **4**, 1385 (*Molinari*).
- (Nitro-4-) (Ac.). Fixat. de I. C^6H^5 de vitesse, **4**, 115 (*James, Sudborough*).
- PHÉNYLPROPIONIQUE (Ac.). Act. de la tyrosinase, **3**, 340 (*Bertrand*). — Prép. et propr. des éth. menthyl. et bornylique, **4**, 1004 (*Hildtich*). — Éthérilicat. par HCl alcool., **4**, 1138 (*Kailan*). — Act. de l'ozone, **4**, 1385 (*Molinari*). — Form. à part. de la rottérine, **4**, 1631 (*Telle*).
- (α -Amino-) (Ac.). [PHÉNYLALANINE]. Cond. avec l'isocyanate de menthyle, **3**, 567 (*Vallée*). — Form. par hydrol. de la pepsine, **3**, 885. — Rendement dans l'hydrol. de l'albumine par HCl , HF , SO^4H^2 , **3**, 1150 (*Hugouenq, Morel*). — Form. de l'hydrol. des plastéines, **4**, 51 (*Rosenfeld*). — Prép. de l'isom. d, **4**, 311 (*Fischer, Carl*). — Act. de l'ozone, **4**, 332 (*Harries, Langheld*). — Picrate et picrolonate, **4**, 322, 323 (*Mayeda*). — Form. par hydrol. de l'oxyhémoglobine, **4**, 353 (*Abderhalden, Baumann*). — Form. par hydrol. de la syntonine, **4**, 353 (*Abderhalden, Saraki*). — Form. par hydrol. de la lactalbumine, **4**, 354 (*Abderhalden, Pribram*). — Rôle dans la genèse des pigments des cheveux et de la chorioïde, **4**, 366 (*Spiegler*). — Form. par hydrol. de la kératine, de la fibrine, **4**, 374, 375 (*Abderhalden, Voitinovici*). — Form. par hydrol. de l'avenine, **4**, 622 (*Abderhalden, Hamaelacinc*). — Destinée des dér. *n*-leucylé, *n*-alanylé, *n*-glycylé, dans l'intestin, **4**, 1336 (*Abderhalden, v. Kæræsy, London*). — Infl. sur le dédouble. diastatique de la glycyltyrosine, **4**, 1338 (*Abderhalden, Gigon*). — Form. par hydrol. de l'hordéine, **4**, 1352 (*Kleinschmitt*). — Form. par hydrol. de l'ac. paranucléique de la caséine, **4**, 1360 (*Roh*). — Act. de la tyrosinase, **4**, 1355 (*Abderhalden, Guggenheim*). — Dédouble. par la levûre, **4**, 1378 (*Ehrlich*). — Fixat. de CO^2 en prés. de CaO , **4**, 1386 (*Siegfried, Neumann*). — Form. par hydrol. d'une pepsine, **4**, 1445 (*Rogozinski*). — Transf. en alc. phényléthylique pendant la fermentation du sucre, **4**, 1531 (*Ehrlich*).
- (β -Amino-) (Ac.). Form. à part. de l'hydroxamoxime-hydrate de l'ac. β -hydroxylaminé; form. du dér. *n*-éthoxylé, **4**, 249 (*Posner*).
- (Amino-4-) (Ac.). Act. de la tyrosinase, **3**, 340 (*Bertrand*).

- (α -Bromo-) (Ac.) Prép. à part. de l'ac. bromobenzylmalonique; propr., déboubl., 4, 310, 311 (*Fischer, Carl*). — Cond. du chlorure avec le glycoïlle, l'alanine, la leucine, 4, 1061 (*Fischer, Blank*).
- (α , β -Bromo-éthoxy-2-) (Di-) (Ac.). Propr., 4, 791, 792 (*Michael, Lamb*).
- (Bromo- α , β -éthoxy-2-) (Tétra-) (Ac.). Form. à part. de l'ac. éthylcoumarique. Propr., 4, 791 (*Michael, Lamb*).
- (Bromo- α , β -éthoxy-2-) (Tri-) (Ac.). Form. à part. de l'ac. éthylcoumarique; propr., 4, 791 (*Michael, Lamb*).
- (Bromo-méthylène-dioxy-3,4- α -oxy-) (Ac.) Prép., propr., dér. acétylé, éthylé; éth. éthyl. et méth. des dér. méthoxylé, éthoxylé 4, 446 (*Höering*).
- (β -Cyano-) (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. méthyl., saponificat., 4, 1059 (*Anschütz, Walter*).
- (β -Hydroxylamino-) (Ac.). Form. de l'hydroxamoxime-hydrate par act. de $\text{NH}^{\circ}\text{OH}$ sur l'éth. cinnamique. Propr., transf. en phényl-3-isoxazalone-5. Dér. hexabenzoylé, 4, 249, 250 (*Posner*).
- (β -Imino-) (Ac.). Act. du nitrile d'amyle sur le nitrile, 4, 247 (*Lublin*).
- (α -Isonitroso- β -nitrosimino-) (Ac.). Form. du nitrile par act. du nitrile d'amyle sur le benzacétodinitrile. Propr., 4, 247 (*Lublin*).
- (Méthoxy-5,6-) (Di-) (Ac.) Transf. en diméthoxy- α -hydrindone, 4, 180 (*Perkin, Robinson*).
- (Oxy-3-) (Ac.). Form. à part. de l'hydroxamoxime-hydrate de l'ac. β -hydroxylaminé, 4, 249 (*Posner*).
- (Oxy-4-) (Ac.). Act. de la tyrosinase, 3, 339 (*Bertrand*).
- (Oxy-2,5-) (Di-) (Ac.). Prép. de l'auh. à part. de l'ac. α -hydrocoumarique. Propr., 4, 313, 314 (*Neubauer, Flatow*).
- PHÉNYLPROPIONIQUE (Méthoxy-4-) (Ald.). Form. à part. de l'oxyde d'estragnol, 3, 326 (*Daufresne*).
- PHÉNYLPROPIONIQUE (α -ACÉTYL-DI- β - β) (Ac.). Constit., oxime et hydrol. de l'éth. tétraméthylidiaminé-4,4', 3, 1181 (*Fosse*).
- PHÉNYLPROPIONIQUE (β -AMYL-) (Ac.). Form. par cond. de la phénylamylcétone avec l'éth. iodacétique et Mg. Propr., 4, 252 (*Schröter*).
- PHÉNYLPROPIONIQUE (α -BENZOYL-DI- β - β) (Ac.). Hydrol. de l'éth. tétraméthylidiaminé-4,4', 3, 1181 (*Fosse*).
- PHÉNYLPROPIONIQUE (DI- β - β) (Ac.). Prép. du dér. β -oxy par cond. de la benzophénone avec l'éth. bromacétique et Zn. Propr., éth. éthyl.; transf. en ac. β -phénylcinnamique, 4, 919 (*Rupe, Busolt*).
- PHÉNYL- β -PROPIONIQUE (β -ETHYL-) (Ac.). Form. du dér. hydroxylé-3 par cond. de la propiophénone avec l'éth. iodacétique et Mg. Propr., déshydrat., 4, 251 (*Schröter*).
- PHÉNYLPROPIONIQUE (β -ETHYLSULFONE-) (Ac.). Prép. par cond. de l'ac. cinnamique avec l'éthylmercaptan; propr., 4, 1504 (*Posner*).
- PHÉNYLPROPIONIQUE (β -ISOBUTYL-) (Ac.). Form. du dér. β -hydroxylé par cond. de l'isovalérophénone avec l'éth. iodacétique et Mg. Propr., déshydrat., 4, 251 (*Schröter*).
- PHÉNYLPROPIONIQUE (β -PHÉNYLSULFONE-) (Ac.). Prép. par cond. de l'ac. cinnamique avec le phénylmercaptan. Propr., dér.; prép. et propr. des dér. o , m et p -nitrés, 4, 1504 (*Posner*).
- PHÉNYLPROPIONIQUE (β -PHÉNYLSULFONE-DI- α , β -) (Ac.). Prép., propr., 4, 1504 (*Posner*).
- PHÉNYLPROPIONIQUE (TRI- α , α , β -) (Ac.). Form. du lactame du dér. β anilidé par act. de la benzylidène-aniline sur le diphenylcétène, 4, 259 (*Staudinger*).
- PHÉNYLPROPIONYLAMINO-ACÉTIQUE (Ac.). Prép. et propr. des dér. α -bromé et α -aminé, anh. de celui-ci, 4, 1061 (*Fischer, Blank*).
- PHÉNYLPROPIONYLAMINO- α -ISOCAPROÏQUE (Ac.). Prép. et propr. des dér. α -bromé et α -aminé, 4, 1061, 1062 (*Fischer, Blank*).
- PHÉNYLPROPIONYLAMINO- α -PROPIONIQUE (Ac.). Prép. et propr. des dér. α -bromé et α -aminé, 4, 1061 (*Fischer, Blank*).
- PHÉNYLPROPYLAMINE (DI- α , β -). Form. par réduct. de l'oxime *anti* de la benzylidène-acétophénone. Propr., sel div., 4, 693 (*Henrich*).
- PHÉNYL- β -PROPYLCÉTONE (MÉTHYL-). Form. par cond. de $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{MgBr}$ avec l'éthylidène-acétophénone. Propr., oxime, 4, 1144 (*Köhler*).
- PHÉNYL- β -PROPYLCÉTONE (PHÉNYL-). Form. du dér. γ trichloré par cond. de la trichloréthylidène-acétophénone avec $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{MgBr}$; propr., 4, 1146 (*Köhler*).
- PHÉNYL- β -PROPYLCÉTONE (PHÉNYL-DI-). Form. par cond. de la dypnone avec $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{MgBr}$, 4, 1147 (*Köhler*).
- PHÉNYLPROPYLCÉTONE (PHÉNYL-TRI- α , β -). Form. par cond. de $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{MgBr}$ avec la benzylidène-désoxybenzoïne. Propr. du dér. β -bromé, 4, 795, 796 (*Köhler*).
- PHÉNYL- α -PROPYLÈNE- α . Form. à part.

- du chlorure de triméthylstyrylammonium, **4**, 1645 (*Emde*).
- PHÉNYL- γ -PROPYLÈNE- α . Form. du dér. diméthoxylé-4, β à part. du diméthoxy 4, β -iodo- γ -phényl- α -propane. Propr., transf. en anisylacétone, **3**, 222 (*Daufresne*).
- PHÉNYLPROPYLÉNIQUE- α (TÉTRA- α , β , γ , γ) (Alc.). Form. par cond. de C^6H^5MgBr avec la benzylidène-désoxybenzoïne. Propr. du peroxyde, **4**, 796 (*Kohler*).
- PHÉNYL- γ -PROPYLGLYCOL- α , β . Prép. du dér. méthoxylé-4 à part. de la mon iodhydrine de l'estragol. Propr., oxyde corresp., **3**, 221, 326 (*Daufresne*). — Form. de la chlorhydrine- α -éthylino- β par cond. de l'éth. bichloré avec C^6H^5MgCl ; propr., **4**, 1322 (*Houben, Fuhrer*).
- PHÉNYL- γ -PROPYLIQUE (Alc.). Form. par cond. de l'alc. éthyl. avec le benzyolate de Na, **3**, 408, 501, 504 (*Guerbet*).
- PHÉNYL- γ -PROPYLMALONIQUE (Ac.). Prép. et propr. du dér. o-benzoylaminé, **4**, 661 (*v. Braun*).
- PHÉNYLPYRUVIQUE (Oxy-2,5-) (Di-) (Ac.). Prép. et propr. de l'anhyd., **4**, 313 (*Neubauer, Flatow*).
- PHÉNYL-4-SEMICARBAZIDE. Act. sur la carbodiphénylimide et la carbo-di-otolylimide, **4**, 281 (*Busch, Blume*). — Transf. en phénylazoimide par $NaOCl$, **4**, 1410 (*Darapsky*).
- PHÉNYLSEMICARBAZIDE-p-SULFONIQUE (Ac.). Prép., prop., sel de K, **4**, 779 (*Acree*).
- PHÉNYLSUCCINIQUE (Ac.). Cond. avec l'ald. benzoïque, **4**, 25 (*Fichter, Latzko*). — Form. à part. de l'ac. γ -benzylidène- β -phényl-éthylmalonique, **4**, 800 (*Reimer*). — Prép. et propr. de l'amide à part. de l'éth. phénylcyanopropionique; éth. monométhyl- β , amide α de cet éth., **4**, 1059. — Cond. du chlorure α de l'éth. méthyl- β et du chlorure β de l'éth. α avec le benzène et $AlCl_3$, **4**, 1061 (*Anschütz, Walter*). — Prép. à part. de l'ac. phénylthio-thane-tricarbonique. Éth. diméthyl., monométhyl- α et β , chlorure, anhyd., amide β ; amide β de l'éth. méthyl- α ; anilides α et β et éth. méthyl. corresp.; dianilide, anilide; p-toluides α et β et éth. méthyl. corresp., p-tolilide; pipéridides α et β et éth. méthyl. corresp., **4**, 1060, 1061 (*Anschütz, Hahn, Walter*).
- PHÉNYLSULFONE (Di-). Form. du dér. dioxy-4,4' à part. du sulfoxyde corresp., **4**, 439 (*Smiles, Bain*).
- PHÉNYLSULFONIUM (MÉTHYL-) (Di-). Prép. et propr. de l'iodure du dér. dibromé-3,5-hydroxylé-4, **4**, 1412 (*Zincke, Glahn*).
- PHÉNYLSULFOXYDE (Di-). Comb. av. Zn^{II} ; chloroplat., chloraurate, ferrocyan., **4**, 81 (*Pickard, Kenyon*). — Prép. et propr. du dér. dioxy-4,4'; dér. diacétyle, dibenzoylé, diéthylé, cond. avec l'ac. salicylique, **4**, 439 (*Smiles, Bain*).
- PHÉNYLSULFO- β -PROPIONIQUE (Ac.). Prép. par cond. du phénylmercaptan avec l'ac. acrylique. Propr., **4**, 1504 (*Posner*).
- PHÉNYLTARTRONIQUE (Ac.). Prép. des éth. des dér. subst. par cond. des éth. mésoxaliques avec les phénols, amines et carbures aromat.; propr., **3**, 813, 804 (*Guyot*).
- PHÉNYLTHIO-ACÉTIQUE (Amino-2-) (Ac.). Prép. de l'anhyd. à part. du dér. nitro-2, propr., **4**, 17 (*Friedländer, Chwala*). — Prép., transf. en dér. cyané-2, **4**, 825 (*Friedländer*). — (Amino-4-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 18 (*Friedländer, Chwala*). — (Amino-2,4-) (Di-) (Ac.). Prép.: anhyd., dér. acétylé, diazotat., **4**, 18 (*Friedländer, Chwala*). — (Amino-2-chloro-4-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 18 (*Friedländer, Chwala*). — (Bromo-4-) (Ac.). Prép., **4**, 17 (*Friedländer, Chwala*). — (Chloro-2-) (Ac.). Prép., **4**, 17 (*Friedländer, Chwala*). — (Chloro-3-) (Ac.). Prép., **4**, 17 (*Friedländer, Chwala*). — (Chloro-4-) (Ac.). Prép., **4**, 17 (*Friedländer, Chwala*). — (Cyano-2-) (Ac.). Prép., propr., éth. méthyl., **4**, 825 (*Friedländer*). — (Nitro-2-) (Ac.). Prép. par cond. de l'ac. thioacétique avec l'o-chloronitrobenzène; propr., réduct., **4**, 17 (*Friedländer, Chwala*). — (Nitro-4-) (Ac.). Prép., éth. méthyl. et éthyl., réduct., **4**, 17, 18 (*Friedländer, Chwala*). — (Nitro-2,4-) (Di-) (Ac.). Prép., propr., éth. méthyl., **4**, 18 (*Friedländer, Chwala*). — (Oxy-2-) (Ac.). Prép., sel de Ba, **4**, 17 (*Friedländer, Chwala*).
- PHÉNYLTHIO-ACÉTIQUE (CARBOXY-2-) (Ac.). Prép. par cond. de l'ac. thio-salicylique avec l'ac. chloracétique ou par act. de l'ac. thioacétique sur l'ac. o-diazobenzoïque. Propr., éth. transf. en ac. oxythionaphthène-carbonique, **4**, 825 (*Friedländer*). — Fabricat. industr. de l'ac. et des dér. o-aminé et o-cyané, **4**, 1470 (*Bosenberg*).
- PHÉNYLTHIO-ACÉTIQUE (CARBOXY-4-) (Ac.). Prép., éth. méthyl., **4**, 17 (*Friedländer, Chwala*).

PHÉNYLTHIO-GLYCOLIQUE. Voy. PHÉNYLTHIO-ACÉTIQUE.

PHÉNYLTHIO-SEMICARBAZIDE (Di-). Prép. du dér. dinitré-2.4 par cond. de l'isosulfocyanate de phényle avec la dinitro-2.4-phénylhydrazine. Propr., 4, 1215 (*Curtius, Mayer*).

PHÉNYL-1-THIOSEMICARBAZINO-ACÉTIQUE (Ac.). Form. de l'éth. par cond. de l'ac. isosulfocyanique avec l'éth. phénylhydrazino-acétique. Act. de KOH. Propr. de l'ac., 4, 637, 608 (*Busch, Meussdorffer*).

PHÉNYLTHIO-SEMICARBAZINO-ACÉTIQUE (Di-) (Ac.). Oxydat. de l'anh., disulfure, 4, 608 (*Busch, Meussdorffer*).

PHÉNYL-1-THIOSEMICARBAZINO-ACÉTIQUE (Éthyl-4-) (Ac.). Form. de l'éth. par cond. de l'éth. phénylhydrazino-acétique avec l'isosulfocyanate d'éthyle. Propr., ac., act. de NaOH, 4, 608 (*Busch, Meussdorffer*).

PHÉNYLTRIAZINE. Prép. à part. de la phénylazoimide. Propr., chlorostannate, dér. cuivreux, isomérisation, oxydat., act. de l'isocyanate de phényle, 4, 602, 603 (*Dimroth*).

PHÉNYLTRIAZINE (Di-). Prép. et propr. du dér. p-éthoxylé, phényluréa correspond., 4, 584, 585 (*Dimroth, Eble, Grühl*).

PHÉNYLTRIAZINE (MÉTHYL-). Propr., isom., act. de div. réactifs, dér. p-bromé et p-éthoxylé, 4, 583, 584. — Cond. des dér. p-bromé et p-éthoxylé avec le diazobenzène, 4, 584 (*Dimroth, Eble, Grühl*). — Act. de l'isocyanate de phényle, 4, 603 (*Dimroth*).

PHÉNYLTRICÉTOBUTANE. Prép., prop. et dér. div. des dér. o-méthoxylé et diméthoxylé-2.4, 4, 685, 686 (*Sachs, Herold*).

PHÉNYL-5-VALÉRIQUE (Ac.). Prép. du dér. o-aminé à part. de la γ -iodopropyl-2-aniline, propr., dér. benzoylé, 4, 661 (*v. Braun*).

PHÉNYLVINYLCÉTONE (ISOPROPYL-DI-). Prép., propr., 4, 1145 (*Köhler*).

PHÉNYLVINYLIQUE (Tri-) (Alc.). Form. par act. de C^4H^4MgBr sur le diphenylcétène, 4, 259 (*Staudinger*).

PHÉNYLVIOURIQUE (Di-1.3-) (Ac.). Prép., propr., sels colorés, 4, 459-461 (*Whiteley*).

PHILOTHION. Rôle diastasique vis-à-vis de O, 3, 83, 159. — Form. à part. de la sérine du sang, 3, 568 (*Rey-Pailhade*).

PHLOBAPHÈNE. Distillat. du phlobaphène du quebracho avec Zn, form. d'anthracène, 4, 920 (*Nierenstein*).

PHLORÉTINE. Infl. sur le pouv. diastatique du foie, 4, 368 (*Bang, Ljungdahl, Bohm*).

PHLORIZINE. Act. sur l'organisme, 4,

363 (*Marum*). — Infl. sur le pouv. diastatique du foie, 4, 368 (*Bang, Ljungdahl, Bohm*). — Destinée dans l'organisme, 4, 1350 (*Glaessner, Pick*).

PHLOROGLUCINE. Emploi pour la recherche des pentoses, 3, 348 (*Seillière*). — Réact. colorée avec l'ald. p-diméthylaminobenzoïque et HCl, 3, 880 (*Gautier*). — Réact. color. avec les ald. p-oxybenzoïque, anisique, cinnamique, 3, 1040 (*Fléig*). — Form. par hydrol. de l'homérioridictol, 4, 175 (*Power, Tutin*). — Prép. et propr. de l'éth. triphényl-, 4, 671 (*Ullmann, Sponagel*). — Act. de CO^2NaH et CO^2 , 4, 790 (*Bruner*). — Act. sur div. celluloses et lignocelluloses, 4, 303 (*Cross, Bevan, Briggs*). — Emploi du mél. avec HCl pour déceler les essences renfermant le groupe allyle, 4, 958 (*Kobert*). — Form. de l'éth. triméthyl. à part. de l'éth. pentaméthyl. de la bromomaclurine, 4, 997 (*Kostanecki, Lampe*). — Act. de l'ozone, 4, 1385 (*Mollinari*). — Réact. avec la tétraméthylidiamino-2.4-benzaldéhyde, 4, 1143 (*Sachs, Appenzeller*). — Act. des réact. de Nessler, Sachsse, Knapp, 4, 1653 (*Rosenthaler*).

— (Bromo-) (Di-). Form. de l'éth. méthyl. à part. de l'éth. pentaméthyl. de la bromomaclurine, 4, 997 (*Kostanecki, Lampe*).

PHLOROGLUCINE (MÉTHYL-). Form. à part. de la rottlérine, 4, 1364 (*Telle*).

PHLOROGLUCINE (MÉTHYL-) (Di-). Form. à part. de la rottlérine, 4, 1364 (*Telle*).

PHLOROGLUCINE (MÉTHYL-) (Tri-). Form. à part. de la rottlérine, 4, 1364 (*Telle*).

PHORONE. Form. par catal. de l'acétone, 3, 825 (*Senderens*). — Cond. avec l'éth. acétylacétique, 4, 1630 (*Knævenagel, Schwartz*).

PHOSPHATIDES. Prés. dans les muscles; classificat., propr., dos., 4, 345 (*Erlandsen*). — Phosphatides du jaune d'œuf, 4, 1343 (*Stern, Thierfelder*). — Phosphatides végétaux, 4, 1374 (*Winterstein, Hiestand*). — Compos. de div. phosphatides, 4, 1440 (*Schulze*). — Triaminophosphatide du jaune d'œuf (néottine). Propr., hydrol., 4, 1449 (*Fraenkel*).

PHOSPHORE. Non exist. d'un solvant commun aux variétés rouge et blanche. Transf. de P blanc dissous en P rouge, 3, 182 (*Colson*). — Cause d'erreur dans le dos. dans les fers, fontes et aciers par le phosphomolybdate, 3, 223 (*Ches-*

- neau**. — Transf. de P. blanc dissous en P rouge, **3**, 408. — Oxydat. de P dissous dans l'essence de té-rébenthine, **3**, 755 (*Colson*). — Dos. en physiologie, **3**, 847 (*Maurice*). — Dos. dans les mat. org., **3**, 1104 (*Bray*). — Dos. dans les fers, fontes et aciers, **3**, 1104 (*Chesneau*). — Form. de comb. phospho-organiques dans la levure morte, **4**, 42 (*Iwanof*). — Dos. dans les subst. végétales par emploi de $(\text{NO})^3\text{Ca}$, **4**, 57 (*Stutzer*). — Prép. de P^3N^3 par act. de NH^3 sur P^3S^3 . Propr., **4**, 86 (*Stock, Grünberg*). — Dans. et pt de f. de P blanc, **4**, 201 (*Boeseken*). — Chal. de combust. et de form. de form. de P^3N^3 , **4**, 403 (*Stock, Wrede*). — Act. de P et HCl sur le nitrobenzène, **4**, 480 (*Weyl*). — Distillat. dans un courant de NH^3 , **4**, 567 (*Lewellyn*). — Coeff. de dilat.; vol. atomique, **4**, 891 (*Prideaux*). — Prép. et form. crist. de P rouge crist. dans Pb, **4**, 973 (*Stock*). — Propr. optiques de P rouge, **4**, 1143 (*Stock*). — Infl. sur l'autolyse, **4**, 1349 (*Saxl*). — Déterm. de Sn phosphoreux, **4**, 1453 (*Gemmell, Archbutt*).
- PHOSPHORE (Iodures)**. Comb. de PI^3 avec S, **3**, 404 (*Auger*).
- PHOSPHORE (Oxybromure)**. Prép. par act. de PBr^3 sur P^3O^3 . Propr., dens. de vap., chal. de form., **3**, 228, 721-724 (*Berger*).
- PHOSPHORE (Oxychlorure)**. Act. sur H^3S liq., **4**, 88 (*Stock*). — Solub. dans HCl, HBr, HI et H^3S liq., **4**, 420 (*Mc Intosh, Archibald*). — Act. sur MoF^3 , **4**, 429 (*Ruff, Eisner*). — Act. sur Te et TeO^3 , **4**, 1301 (*Lenher*).
- PHOSPHORE (Pentabromure)**. Act. sur P^3O^3 , **3**, 228, 721 (*Berger*). — Solub. dans HCl et HBr liq., **4**, 420 (*Mc Intosh, Archibald*).
- PHOSPHORE (Pentachlorure)**. Solub. dans HCl liq., **4**, 420 (*Mc Intosh, Archibald*). — Coeff. de dilat., vol. spécif., **4**, 891 (*Prideaux*). — Act. sur les phénols, **4**, 1135 (*Authenrieth, Geyer*). — Variat. de la dens. de vap., **4**, 1294 (*Brill*).
- PHOSPHORE (Sulfobromure)**. Form. de PSBr^3 par act. de POBr^3 sur H^3S liq. et par act. de HBr liq. sur le trithiophosphate triammonique, **4**, 88 (*Stock*).
- PHOSPHORE (Sulfures)**. Act. de NH^3 liq. sur P^3S^3 , **4**, 86 (*Stock*). — Act. de NH^3 sur P^3S^3 , **4**, 86 (*Stock, Grünberg*). — Comb. avec AgCl, **4**, 88 (*Stock*). — Prép. et propr., de P^3S^3 , **4**, 1113 (*Stock, Scharfenberg*). — Prép. et propr. de P^3S^3 , P^3S^3 et P^3S^3 . Dens. de vap. **4**, 1111 (*Stock, v. Bezold*).
- PHOSPHORE (Trichlorure)**. Act. sur MoF^3 , **4**, 429 (*Ruff, Eisner*). — Act. des alcoolates de Na, **4**, 848, 849 (*Arboussof*).
- PHOSPHORÉ (HYDROGÈNE)**. Mécanisme de l'act. sur les sels halogénés mercuriques. Chal. de combust., **3**, 135, 523 (*Lemoult*). — Rôle dans la transform. de P blanc dissous en P rouge, **3**, 408 (*Colson*). — Act. de NH^3 liq. sur P^3H^3 , **4**, 86 (*Stock, Grünberg*). — C^{tes} physiques de PH^3 liq., **4**, 419 (*Mc Intosh, Steele*).
- PHOSPHOREUX (Ac.)**. Act. sur la benzylidène-aniline, **3**, 888 (*Ville, Derrien*). — Prép. et propr. des éth. tri et diéthyl., triméthyl., di- et tripropyl., triisopropyl., etc., **4**, 848, 849. — Comb. de div. phosphites trialcool. avec CuBr, CuCl, CuI, **4**, 973. — Act. des halohydrines alcool. sur les éth., **4**, 1176 (*Arboussof*).
- PHOSPHOREUX (HYPO-)** (Ac.). Prép. et propr. du sel divanadique, **4**, 764 (*Mawrow*). — Act. de I, **4**, 961 (*Steele*).
- PHOSPHORIQUE (Ac.)**. Sels de pipérazine, réact. acidim., **3**, 55, 964 (*Astruc, Brenta*). — Hydrates, **3**, 55 (*Giran*). — Solub. du phosphomolybdate d'Am dans les sels ferriques, le nitrate d'Am, **3**, 223 (*Chesneau*). — Act. de PBr^3 sur P^3O^3 , **3**, 228, 721 (*Berger*). — Act. de la compression sur les sels de Ca, Na, Li, **3**, 344 (*Spring*). — Dos. des ac. libres dans les superphosphates, **3**, 347 (*v. Dormael*). — Sel d'anilpyrine, **3**, 389 (*Aubouy*). — Rétrogradat. du sel monocalcique. Infl. des sulfates de Ca, Fe, Al, **3**, 408 (*Colson*). — Emploi des sels comme déshydratants catalyt., **3**, 565 (*Senderens*). — Sép. qualit., **3**, 622 (*Caron, Raquet*). — Act. des ac. phosphotungstique et phosphomolybdique sur la gélatine, **3**, 744 (*Lumière, Seyewetz*). — Act. catalyt. déshydratante des sels bi et tricalciques, de Mg et d'Al, **3**, 823 (*Senderens*). — Poids molec. en sol. acétique, **3**, 887 (*Giran*). — Variat. de comp. du phosphomolybdate d'Am, **3**, 1104 (*Chesneau*). — Dos. de l'ac. libre dans les superphosphates, **4**, 57 (*Kirschnick*). — Sels de Mg, sel ferrique **4**, 88, 89 (*Cameron, Bell*). — Déform. mécaniques des phosphates monométalliques. Comb. des sels monocalcique et monosodique avec les sulfates corresp., **4**, 89 (*Spring*). — Etude sur les sels de Ca. Act. de

- NH³.** Sels doubles de Ca et Am, **4**, 156, 157 (*Bassett*). — Hydrol. des sels d'Am, **4**, 200 (*Naumann, Rucker*). — Sels doubles de NH³ et Al et Fe, **4**, 173 (*Cohen*). — Dos. dans les sels, **4**, 556 (*de Sigmond*). — Sels doubles de Cr et Na et NH³, **4**, 570 (*Cohen*). — Comb. avec la caséine, **4**, 608 (*Long*). — Dos. volum., **4**, 611 (*Richardson*). — Sel de Ti hexavalent, **4**, 655 (*Faber*). Dos. à l'état de phosphomolybdate, **4**, 727 (*Joergensen*). — Dessic. du sel disodique dans le vide cathodique, **4**, 753 (*Krafft*). — Prép. de div. sels colloïdaux, **4**, 962 (*Veimara*). — Volatilisé. des sels par act. de Cl+CCl₄, **4**, 1018 (*Jannasch, Jilke*). — Vaporisé. des sels à froid, **4**, 1294 (*Zenghelis*). — Déterm. alcalim., **4**, 1344 (*Gregersen*).
- PHOSPHORIQUE (MÉTA-) (Ac.).** Emploi des sels comme déshydratants catalyt., **3**, 565 (*Sendereus*). — Poids molec. en sol. acétique, **3**, 886 (*Giran*). — Conduct. du sel de Na en sol. dans B₂O₃ fondu, **4**, 644 (*Arndt*).
- — (Thio-) (Di-) (Ac.). Form. du sel d'Am par act. de H²S sur le trithiophosphate triammonique. Propr., **4**, 87 (*Stock*).
- PHOSPHORIQUE (PYRO-) (Ac.).** Courbe de solidificat. des mél. avec H₂O; hydrate, **3**, 530 (*Giran*). — Emploi des sels comme déshydratants catalyt., **3**, 565, 823 (*Sendereus*). — Poids molec. en sol. acétique, **3**, 887 (*Giran*). — Cond. du sel de Fe avec le sel de Na. Ac. ferropyrophosphorique et sels de Na, Fe, etc., **3**, 1002. — Propr. réductrices des ferropyrophosphates, **3**, 1102 (*Pascal*).
- — (Thio-) (PENTA-) (Ac.). Form. par act. de H²S sur les trithiophosphates, **4**, 88 (*Stock*).
- — — (Imido-) (Di-) (Ac.). Propr. du sel d'Am, **4**, 86. — Form. à part. de l'ac. imidotriphosphorique. Propr., **4**, 87 (*Stock*).
- PHOSPHORIQUE (THIO-) (Ac.).** Prép. du nitrite à part. de l'imidotriphosphate triammonique. Propr., act. de HCl liq., **4**, 87. — Prép. du sel d'Am à part. de l'ac. imidotriphosphorique. Propr., **4**, 87 (*Stock*).
- — (Bromo-) (Di-) (Ac.). Form. par act. de HBr sur le trithiophosphate triammonique, **4**, 88 (*Stock*).
- PHOSPHORIQUE (THIO-) (Di-) (Nitrilo-) (Ac.).** Form. du sel d'Am par act. de NH³ liq. sur P²S₅. Propr., sels de Pb, Na, **4**, 86, 88 (*Stock*).
- PHOSPHORIQUE (THIO-) (Tri-) (Ac.).** Form. du sel d'Am à part. de l'imidotriphosphate triammonique. Propr., act. de H²S², **4**, 86, 87 (*Stock*).
- — — (Imido-) (Ac.). Prép. du sel d'Am par act. de NH³ liq. sur P²S₅. Propr. de l'ac., **4**, 86, 87 (*Stock*).
- PHOTOGRAPHIE.** Sur l'emploi de l'hyposulfite d'Am, **3**, 611 (*Seyowetz, Lumière*). — Aspect microscopique des négatifs, **4**, 289 (*Scheffer*). — Solarisation dans les couches de AgBr. Développement de l'image, **4**, 410, 411 (*Weisz*).
- PHTALAMIQUE (Ac.).** Propr. du dér. *n*-p-acétylamino-phénylé, dér. nitré, di-nitré, **4**, 312 (*Chazel*).
- o-PHTALAMIQUE (n-PROPYL-) (Ac.).** Prép. du dér. β-bromé, propr.; lactone corresp. au dér. β-oxy, **4**, 1502 (*Bartholdy*).
- PHTALANE. Dér., 4**, 133 (*Ludwig*).
- PHTALANE (BENZYL-) (Di-).** Prép. à part. du dibenzyl-o-méthylolphényl-carbinol; propr., **4**, 133 (*Ludwig*).
- PHTALANE (ETHYL-) (Di-).** Form. à part. du diéthyl-o-méthylolphényl-carbinol, **4**, 133 (*Ludwig*).
- PHTALANE (MÉTHYL-) (Di-).** Form. par cond. de CH³Mgl avec le phtalide, propr., **4**, 133 (*Ludwig*).
- PHTALÉINE (o-CHÉROL-).** Prép. et propr. du dér. hydroxylé, **4**, 932 (*Bentley, Gardner, Weizmann*).
- PHTALÉINE (HYDROQUINONE-).** Spectre d'absorp., **4**, 1426 (*Meyer, Marx*). — Eth. méthyl., éth. lactoïde méthyl., chlorures des éth. méthyl. méthylé et diméthylé, prép., propr., **4**, 1427, 1428 (*Green, King*).
- PHTALÉINE (PHÉNOL-).** Constit.; prép. des éth. diacoyls lactoniques du dér. tétrabromé, **4**, 134 (*Meyer*). — Eth rs, **4**, 590, 591 (*Green, King*). — Act. de HCl. Méthylat., transf. en éth. benzaurine-carb.; constit. des comb. acides, **4**, 801, 802 (*Meyer, Hantzsch*). — Constit., **4**, 1422 (*Gomberg*). — Spectre d'absorp., **4**, 1426 (*Meyer, Marx*). — Prép. et propr. de l'éth. méthyl., constit.; éth. lactoïde méthyl., éth. méthyl. méthylé, sulfate de l'éth. méthyl. diméthylé, **4**, 1421, 1428 (*Green, King*).
- o-PHTALHYDRAZIDO-CARBONIQUE (Ac.).** Prép. et propr. des éth. nitro-3 et aminé-3, **4**, 1214 (*Curtius, Hoesch*).
- PHTALIDE.** Cond. avec div. dér. organo-Mg, **4**, 132 (*Ludwig*).
- (Bromo-3.5.6-oxy-4-) (Tri-). Form. à part. de l'ac. *p*-oxy-tétrabromo-ω-3.5.6-o-toluique. Propr., sel de Na, dér. acétylé, **4**, 635 (*Zincke, Fischer*).
- PHTALIDE (ANHYDRO-HYDRO-) (α.α-MÉ-**

- THYL-) (DI-). Form. par cond. de CH^2Mgl avec l' α -méthylphthalide, propr., 4, 1221 (*Mermod, Simonis*).
- PHTALIDE (ETHYL-) (DI-). Form. par cond. de CH^2Mgl avec l'ac.-ald. *o*-phthalique, 4, 1221 (*Mermod, Simonis*).
- PHTALIDE (ETHYL-) (DI-). Nitration. Réduct. du dér. nitré-5. Propr. des dér. aminé-5, oxy-5, méthoxy-5, dinitro-4.6-oxy-5, dinitro-4.6-méthoxy-5, azo-5 et hydrazo-5, 4, 1140, 1141 (*Bauer*).
- PHTALIDE (FORMYL-) (DI-). Prép. à part. du bromométhylène-phthalide, oxime, phénylhydrazone, azine, dér. α -bromé, 4, 1142 (*Gabriel*).
- PHTALIDE (MÉTHYL-) (DI-). Cond. avec CH^2Mgl , 4, 1221 (*Mermod, Simonis*). — Prép. du dér. α,β -dibromé à part. du bromométhylène-phthalide. Propr., 4, 1141. — Form. du dér. α,β -tétrabromé à part. de l' ω -dibromométhylène-phthalide. Propr., 4, 1142 (*Gabriel*).
- PHTALIDE (MÉTHYLÈNE-) (DI-). Form. des dér. ω -bromé et ω -dibromé à part. des ac. ω -bromo et ω -dibromo-acétophénone-*o*-carbonique. Propr.; fixat. de HBr sur le dér. bromé. Prép. et propr. du dér. ω -hydroxylé, éth. méthyl., 4, 1141, 1142. — Prép. et propr. du dér. aminé, 4, 1503 (*Gabriel*).
- PHTALIDE (PHÉNYL-) (DI-). Form. par cond. de $\text{C}^6\text{H}^2\text{Mgl}$ avec l'ac.-ald. *o*-phthalique, 4, 1221 (*Mermod, Simonis*). — Form. de l'anile à part. de l'anilide et du pseudoanilide *o*-benzoylbenzoïques, 4, 1139, 1140 (*Meyer*).
- PHTALIDE (PHÉNYL-) (DI-). Prép. et propr. du dér. *p*-hydroxylé, 4, 1067 (*v. Baeyer, Diehl*).
- PHTALIDE (*p*-TOLYL-) (DI-). Prép. des dér. *m,m'*-dinitré, diaminé et dihydroxylé, 4, 1068 (*v. Baeyer, Diehl, Bentheim*).
- PHTALIDE (*p*-TOLYLPHÉNYL-) (DI-). Propr. du dér. *o*-hydroxylé, 4, 1067 (*v. Baeyer, Diehl*).
- PHTALIDE-CARBOIQUE (AC.). Form. à part. de l'ac. ω -dibromacétophénone-*o*-carbonique. Propr., éth. méthyl., 4, 1142 (*Gabriel*).
- PHTALIMIDE. Prép. et propr. du sel de Cu et K, 4, 7, 8 (*Ley, Werner*). — Form. dans l'act. de l'anhydride acétique sur la phthalamide, 4, 13 (*Braun, Tcherniac*). — Prép. et propr. des dér. *n-p*-acétylamino-phénylé et *n-o* et *m*-nitro-*p*-acétylamino-phénylés, 4, 311, 312 (*Chazet*). — Cond. avec CH^2O . Dér. *n*-méthylé, 4, 490 (*Breslauer, Pictet*).
- PHTALIMIDE (BENZYL-) (DI-). Form. à part. de la benzylamide *o*-phthalique, 4, 1139 (*Tingle, Lovelace*).
- PHTALIMIDE (β -NAPHTYL-) (DI-). Form. à part. de la β -naphtylamide *o*-phthalique par act. de la pyridine, de la quinoléine, etc., 4, 1138 (*Tingle, Lovelace*).
- PHTALIMIDE (PHÉNACYL-) (DI-). Prép. par cond. du phthalylglycolle avec C^6H^2 et AlCl_3 , 4, 1417 (*Gabriel*).
- PHTALIMIDE (PROPYL-) (DI-). Prép. et propr. du dér. β -oxy, 4, 1502 (*Bartholdy*).
- PHTALIMIMIDE. Form. à part. de l'cyanobenzamide. Propr., dér. α -chloré, transf. en benzoylène-urée, 4, 14 (*Braun, Tcherniac*).
- o*-PHTALIMINO-ACÉTIQUE (AC.). Prép. et propr. du chlorure, cond. avec le benzène et AlCl_3 , 4, 1417 (*Gabriel*).
- o*-PHTALIMINO-ACÉTIQUE (MÉTHYL-) (AC.). Prép. propr., éth. méthyl., 4, 805 (*Jurgens*).
- PHTALIMINO- β -PROPIONIQUE (AC.). Prép. et propr. du dér. α -bromé. Hydrol., 4, 1416, 1417 (*Gabriel*).
- o*-PHTALIQUE (AC.). Act. de l'anhydride sur la créatine, 4, 5 (*Uranov*). — Act. de l'anhydride acétique sur l'amide. Form. du nitrile et de l'amide-nitrile, 4, 13 (*Braun, Tcherniac*). — Cond. de l'anhydride avec le carbazol et avec l'oxyde de diphenylène en prés. de AlCl_3 , 4, 186, 187 (*Stummer*). — Phthalate acide de myrtényle, propr., 4, 268 (*Semmler, Bartelt*). — Cond. de l'anhydride avec l'acétyl-*p*-phénylène-diamine, 4, 311 (*Chazet*). — Déterminat., 4, 338 (*Boswell*). — Solat. de l'anhydride dans CO_2 liq., 4, 38 (*Buchner*). — Prép. et propr. de l'anile, des mono et diamides, 4, 792 (*Tingle, Cram*). — Cond. avec le dioxy-1.5-naphtalène, 4, 930 (*Bentley, Friedl, Weizmann*). — Cond. de l'anhydride avec les 3 crésols et le *m*-xylénol-1.3.4, 4, 931 (*Bentley, Gardner, Weizmann*). — Phthalate ac. d'octyle sec., doubl., 4, 1041 (*Pickardt, Kenyon*). — Propr. de la mono- β -naphtylamide. Act. de l'aniline, de la pyridine, de la quinoléine. Di- β -naphtylamide. Mono et dibenzylamide, act. de l'aniline, de la quinoléine, de la pyridine, de la β -naphtylamine, 4, 1138 (*Tingle, Lovelace*). — Coeff. de partage, etc. d'équil., conduct. des sol. salines, 4, 1286 (*Chandler*). — Cond. de l'anhydride avec la resacétophénone, 4, 1324 (*Torrey, Brewster*). — Eth. β -amino-isopropyle. Propr., chlorh., chloroplat., 4, 132 (*Bartholdy*). — Saponificat. de l'éth. méthyl., 4, 1508 (*Kauffer, Thien*). — Cond. avec l'anisidine, la dianisidine; dér. du diamino-4.4-diphénylméthane et du diamino-4.4-diphénylthane, 4, 1624 (*Kauffer*).

- Borel**. — Eth. du β -méthyl-cyclohexanol, **4**, 1629 (*Tchekhovitch*).
- (**Amino-3**) (Ac.) Form. par réduct. du dér. nitré-3 par l'hydrazine. Prop. et dér. de l'hydrazide, **4**, 1214 (*Curtius, Hoesch*).
- (**Bromo-dioxy-3.6**) (**Di**) (Ac.) Prép. du dinitrile à part. du dinitrile dihydroxylé. Prop., sel d'hydroxylamine, diacétate, oxydat., **4**, 684 (*Thiele, Gunther*).
- (**Chloro-5-dioxy-3.6**) (Ac) Form. du dinitrile à part. de la dicyanoquinone. Prop., diacétate, **4**, 684 (*Thiele, Gunther*).
- (**Chloro-dioxy-3.6**) (**Di**) (Ac.) Form. du dinitrile à part. de la chlorodicyanoquinone, prop., diacétate. Prép. de l'imide, prop., diacétate, **4**, 684, 685 (*Thiele, Gunther*).
- (**Diazo-3**). (Ac.) Copul. de l'hydrazide avec la résorcine, l'anilide, **4**, 1214 (*Curtius, Hoesch*).
- (**Méthoxy-4**) (Ac.) Cond. avec la résorcine, **4**, 926 (*Friedl, Weizmann, Wyler*).
- (**Nitro-3**) (Ac.) Cond. avec l' α -naphthol, **4**, 930 (*Bentley, Friedl, Weizmann*). — Act. de l'hydrazine sur l'éth. Prép., prop. et dér. de l'hydrazide, réduct., **4**, 1213, 1214 (*Curtius, Hoesch*).
- (**Nitro-4**) (Ac.) Cond. avec l' α -naphthol, **4**, 930 (*Bentley, Friedl, Weizmann*).
- (**Oxy-3**) (Ac.) Prép. et prop. de l'hydrazide, **4**, 1214 (*Curtius, Hoesch*).
- (**Oxy-4**) (Ac.) Cond. avec la résorcine, **4**, 926 (*Friedl, Weizmann, Wyler*).
- (**Oxy-3.6**) (**Di**) (Ac.) Form. du dinitrile par act. de CNH sur la chloroquinone. Prop., éth. mono et diéthyl. Prép. et prop. de l'ac., de l'anh., de l'imide, dér. div., **4**, 683, 684, 685 (*Thiele, Gunther*).
- (**Oxy-3.4.6**) (**Tri**) (Ac.) Form. du dinitrile et de son triacétate à part. de la dicyanoquinone. Prop., **4**, 684 (*Thiele, Gunther*).
- m-PHTALIQUE** (Ac.) Coeff. de partage, cst d'équil., conduct. des sol. salines, **4**, 1286 (*Chandler*). — Saponificat. de l'éth. diméthyl., **4**, 1508 (*Kauffer, Thien*).
- (**Oxy-4**) (Ac.) Form. à part. de l'ac. *p*-oxy-désoxybenzoïne-carbonique-3, **4**, 134 (*Glassner*).
- p-PHTALIQUE** (Ac.) Form. à part. de la cétone de l'huile de curcuma, **4**, 1153 (*Hupe*). — Coeff. de partage, cst d'équil., conduct. des sol. salines, **4**, 1286 (*Chandler*). — Saponificat. de l'éth. méthyl., **4**, 1508 (*Kauffer, Thien*).
- (**Amino**) (Ac.). Dér. acétylé, **4**, 325 (*Wiggan, Sinclair*). — Prép., éthérificat., éth. mono-méthyl., dér. *n*-méthylé, acétylé, **4**, 486, 487 (*Cahn-Speyer*). — Prép. des éth. monométhyl., propr., **4**, 488 (*Wegscheider*).
- (**Amino-2.5**) (**Di**) (Ac.) Act. de l'isocyanate de phényle sur l'éth., de l'anh. acétique sur l'ac.; cond. avec la formamide, **4**, 520 (*Bogert, Nelson*).
- (**Nitro**) (Ac.). Réduct. des éth. monométhyl., **4**, 488 (*Wegscheider*).
- (**Oxy-2.5**) (**Di**) (Ac.) Form. par act. de CO²NaH et CO² sur l'hydroquinone, **4**, 790 (*Brunner*).
- o-PHTALIQUE** (Ac.-Ald.) Cond. avec CH³Mgl et C²H³Mgl, **4**, 1221 (*Mermod, Simonis*).
- o-PHTALIQUE** (BENZÈNE-AZO-3) (Ac.) Prép. et prop. de l'hydrazide *p*-aminées, chlorh., **4**, 1215 (*Curtius, Hoesch*).
- o-PHTALIQUE** (HOMO-) (Ac.) Cond. du mononitrile avec div. ald. arom., **4**, 1219, 1220. — Dér. isonitré du mononitrile, **4**, 1220 (*Gyr*).
- o-PHTALIQUE** (MÉTHYL-3) (Ac.) — Prép. et prop. du nitrile, de l'imide, de l'anh. Cond. de l'anh. avec le glycolle, **4**, 865 (*Jurgens*).
- PHTALONE-CARBONIQUE** (Ac.) Form. de l'anh. de la dioxime et de l'osazone à part. de l'ac. ω -dibromacétophénone-carbonique-3; prop., **4**, 1142 (*Gabriel*).
- PHTALONIQUE** (Ac.). Déterminat., **4**, 338 (*Boswell*).
- PHTALYLAMINO- α -PROPIONIQUE** (Ac.). Prép. et prop. des éth. *l* et *d*, **4**, 574 (*Fischer*).
- PHYLOCYANINE**. Form. à part. de la chlorophylle, nature, **4**, 1567 (*Tswett*).
- PHYLLOTAONINE**. Transf. en phytorhodine, **4**, 1566 (*Marchlewski, Kozniewski*).
- PHYLLOXANTHINE**. Form. à part. de la chlorophylle, ident. avec la chlorophyllane β , **4**, 1567 (*Tswett*).
- PHYSCONE**. Prés. dans div. lichens, **4**, 1232 (*Hesse*).
- PHYSODIQUE** (Ac.). Ident. avec l'ac. farinacique, **4**, 1098 (*Zopf*). — Compos., form. des dér. di et tri-acétylés à part. de l'ac. physodylique, **4**, 1231 (*Hesse*).
- PHYSODOL**. Form. à part. de l'ac. physodylique. Prop., **4**, 1231 (*Hesse*).
- PHYSODYLIQUE** (Ac.). Extract. des lichens, act. de Ba(OH)², de l'anh. acétique, **4**, 1231 (*Hesse*).
- PHYTADIÈNE**. Prép. à part. du phytol; prop., **4**, 1101 (*Willstaetter*).

- PHYTÈNE.** Prép. à part. du phytol. Propr., 4, 1100 (*Willstaetter*).
- PHYTINE.** Act. de $P^{10}O^5$. form. de furofuro, constit., 4, 1568 (*Neuberg*).
- PHYTOCHLORINES.** Prép. à part. de la chlorophylle, propr. des phytochlorines a, b, c, d, 4, 711, 712 (*Willstaetter, Mieg*). — Prép. à part. de la phaeophytine, propr., 4, 1099, 1100 (*Willstaetter*).
- PHYTOL.** Prép. à part. de la phaeophytine; propr., dér., 4, 1100 (*Willstaetter*).
- PHYTORHODINES.** Prép. à part. de la chlorophylle. Propr. des phytorhodines a, b, c, d, etc. 4, 711, 713 (*Willstaetter, Mieg*). — Prép. à part. de la phaeophytine, propr., 4, 1099, 1100 (*Willstaetter*). — Form. à part. de la phyllostosonine, 4, 1566 (*Marchlensky, Kozniowski*).
- PHYTOSTÈNE (HYDRO-) (DI-).** Prép. à part. de la dihydrophytostérine. Propr., 4, 1477 (*Windaus, Hauth*).
- PHYTOSTÉRINES.** Réact. color. avec la vanilline et l'ald. anisique, 3, 887 (*Ville, Derrien*). — Cristaux liq. des éth. sels des phytostérines de la graisse de Calabar, 4, 225 (*Jaeger*). — Prés. dans l'huile de graines de nerprun, 4, 908 (*Krassowsky*). — Propr. de div. sels org. et de leur mél. avec le p-oxoxyphénétol, 4, 1292 (*Lehmann*). — Propr., ident. avec la sitostérine, réduct., act. de l'amylate de Na, 4, 1476, 1477 (*Windaus, Hauth*).
- PHYTOSTÉRINE (HYDRO-) (DI-).** Prép. à part. de la phytostérine; propr., chlorure, 4, 1477 (*Windaus, Hauth*).
- PHYTOSTÉRINE (PSEUDO-).** Prép. à part. de la phytostérine; propr., 4, 1477 (*Windaus, Hauth*).
- PHYTOSTÉROL.** Prés. dans le morinda longiflora, 4, 1003 (*Barrowcliff, Tulin*). — Prés. dans le micromeria chamissonis, 4, 1153 (*Power, Salway*).
- α -PICOLINE.** Form. par cond. de l'ald. acétique avec NH^3 , 4, 183 (*Tchitchibabine*). — Form. à part. des prod. de cond. de CH^3O avec le pyrrol, 4, 278 (*Pietet, Riltlett*). — Etude spectroscopique, constit., 4, 412 (*Baker, Baly*). — Cond. avec l'ald. propionique, 4, 511 (*Loeffler, Ploecker*). — Cond. avec l'ald. benzoïque, 4, 517 (*Loeffler, Grunert*). — C⁺ aminolytique en sol. dans l'aniline et dans la p-toluidine, 4, 644 (*Goldschmidt*). — Viscosité en sol. aq., 4, 943 (*Dunstan, Thole, Hunt*). — Comb. avec les sels de Co et la dioxime du diacétyle, 4, 991 (*Tchougaef*).
- β -PICOLINE.** Viscosité en sol. aq., 4, 943 (*Dunstan, Thole, Hunt*).
- γ -PICOLINE.** Extract. de l'urine de cheval, chlorsaurate, 4, 370 (*Achelis, Kutscher*). — Cond. avec l'ald. o-nitrobenzoïque, 4, 945 (*Lawensohn*).
- α -PICOLYLALKINE.** Transf. en éthyl-2-pyridine, 4, 514 (*Loeffler, Grosse*).
- α -PICOLYLÉTHYLALKINE.** Prép. par cond. de l'ald. propionique avec l' α -picoline. Propr., iodure corresp., chloroplat.; réduct., 4, 511 (*Loeffler, Ploecker*).
- α -PICOLYLPHÉNYLALKINE.** Prép. par cond. de l'ald. benzoïque avec l' α -picoline. Propr., sels, dédoubl., 4, 517 (*Loeffler, Grunert*).
- PICROLONIQUE.** (Ac.). Picrolonate de tryptophane et de phénylalanine, 4, 322 (*Mayeda*). — Applic. au dos. de la codéine, de la strychnine, de la morphine, 4, 959 (*Matthes, Rummstedt*).
- PICROTINE.** Sép. de la picrotoxine, oxydat., 4, 1597 (*Flury*).
- PICROTOXINE.** Sép. de la picrotine, 4, 1597 (*Flury*).
- PIGMENTS.** Rech. des pigments biliaires, 3, 800. — Spectre caractéristique des pigments biliaires, 3, 846 (*Auché*). — Etude des pigments mélaniques, 4, 364 (v. *Fuerth*). — Etude des pigments des cheveux et de la choroiide, 4, 366 (*Spiegler*). — Spectre d'absorpt. de la sécrétion colorée de *Alysia punctata*, 4, 1366 (*Paladina*). — Rech. des pigments biliaires, 4, 1392 (*Steenma*). — Pigments respiratoires dans les plantes, 4, 1439 (*Palladin*).
- PILEA (ESSENCE DE).** C⁺, constituants, prés. du sabinène, 4, 811, 812 (*Semmler*).
- PIMARIQUE (DEXTRO-) (AC.).** P⁺ d'éb., distillat., 4, 1230 (*Vesterberg*).
- PIMÉLIQUE.** (Ac.). Transf. de l'anh. en cyclohexanone, 3, 778, 780 (*Blanc*). — Coeff. de partage, c⁺ d'équil., conduct. des sol. salines, 4, 1286 (*Chandler*). — Act. sur le diabète phlorizique, 4, 1362 (*Bacr, Blum*).
- PIMÉLIQUE (ACÉTYL-) (AC.).** Prép. à part. de l'éth. acétyl-3-pentanetricarbonique-1.3.5, propr., cond. avec $MgICH^3$, 4, 937 (*Perkim, Simonson*).
- PIMÉLIQUE (ISOPROPYL-) (AC.).** Prép. de la lactone du dér. oxy-1⁺ par cond. de CH^3MgI avec l'éth. acétyl-4-pimélique. Propr., transf. en dér. bromé-1⁺ et en éth. isopropylidène-malonique, 4, 938 (*Perkim, Simonson*).
- PIMÉLIQUE (ISOPROPYLIDÈNE-) (AC.).**

- Prép. à part. de l'éth. bromoisopropylpimélique, propr., éth. éthyl.; transf. en ac. isopropylidène-4-cyclohexanone-carb.-2, 4, 938 (*Perkin, Simonsen*).
- PIMÉLIQUE (MÉTHYL-3.3-) (DI-) (AC.). Synth., propr., 3, 299. — Transf. de l'anhr. en diméthylcyclohexanone, 3, 784 (*Blanc*).
- PIMÉLIQUE (MÉTHYL-2.5.5-) (TRI-) (AC.). Synth., propr., 3, 300, 301. — Transf. de l'anhr. en triméthylcyclohexanone, 3, 785 (*Blanc*).
- PINACOLINE. Form. dans la prép. de l'oxyde de tétraméthyléthylène à part. de la pinacone. Relations avec cet oxyde, 3, 204, 210 (*Delacre*). — Solub. dans div. solvants. Purificat.; réact. de Legal; act. de I et KOH, 3, 910-915 (*Delange*). — Cond. avec CH^3MgBr , 4, 100 (*Henry*). — Form. par act. de la chaleur sous pression sur la pinacone en prés. de Al^3O^3 , 4, 847 (*Ipatiew*).
- PINACOLIQUE (Alc.). Form. par act. de CH^3MgBr sur l'oxyde de triméthyléthylène, 3, 560 (*Henry*). — Transf. en oxyde de tétraméthyléthylène, 3, 203, 204 (*Delacre*). — Act. de la chaleur sous pression en prés. de Al^3O^3 , 4, 847 (*Ipatiew*).
- PINACONE. Voy. ETHYLÉTONE (DI-).
- PINÈNE. Hydrat. par l'ac. benzène-sulfonique, 3, 159 (*Barbier, Grignard*). — Transf. des chlorh. du pinène américain en pinénol, 4, 172 (*Aschan*). — Prés. dans l'essence d'américain penny-royal, 4, 175 (*Barrowcliff*). — Form. à part. du myrténol, 4, 269 (*Semmler, Bartelt*). — Act. du phénate de Na sur le chlorh., 4, 318 (*Schindelmeyer*). — Mécanisme de la transf. en chlorure de bornyle, 4, 812 (*Semmler*). — Form. du chlorh. à part. de l'acétate de bornéol, 4, 939 (*Kondakow, Schindelmeyer*). — Prés. dans les essences de térébenthines russes, 4, 1081 (*Schindelmeyer*). — Prés. dans l'essence de muscade, 4, 1097 (*Power, Salway*).
- PINÈNE (ISO-). Form. à part. du pinolène. Propr., dér., 4, 173 (*Aschan*).
- PINIQUE (AC.). Form. par oxydat. du myrténol, 4, 269 (*Semmler, Bartelt*).
- PINOCARVÉOL. Form. à part. du nitrite de pinyamine, 4, 1080 (*Wallach*).
- PINOLÈNE. Prép. à part. du pinène américain. Propr., chlorh.; transf. en alc. et cétone, 4, 173 (*Aschan*).
- PINOLINE. Rech. dans l'essence de térébenthine, 4, 318, 319 (*Grimaldi*).
- PINYLAMINE. Déc. du nitrite, 4, 1080 (*Wallach*).
- PIPÉCOLYLALKINE (ETHYL-1-). Transf. en éthyl 1-brométhyl-2 et éthyl-1-iodéthyl-2-pipéridine, 4, 516 (*Löffler, Grosse*).
- α -PIPÉCOLYLÉTHYLALKINE. Prép. à part. de la picolyléthylalkine. Propr., transf. en éthyl-2-conidine, 4, 511, 512 (*Löffler, Plöcker*).
- PIPÉCOLYLMÉTHYLALKINE. Réduct., 4, 1246 (*Ladenburg*).
- PIPÉRAZINE. Prép. de div. sels, 3, 55. — Phosphates et arsénates, 3, 964 (*Astruc, Brenta*). — Cond. avec l'isatine, la dibromisatine, 4, 167 (*Liebermann, Krauss*). — Cond. avec le dibromoet le diiodopentane-1.5, 4, 188 (*v. Braun*). — Form. à part. de la di- α -naphthylpipérazine, 4, 592 (*Bucherer, Seyde*). — Comb. avec BiCl^3 , 4, 1613 (*Vanino, Hartl*).
- PIPÉRAZINE (CÉTO-2.5-) (DI-). Dégradat. dans l'org., 4, 1441 (*Abderhalden*).
- — — (BENZYL-3-). Prép. du dér. p-hydroxylé à part. de l'éth. de la chloracétyltyrosine; propr., hydrol., 4, 1062 (*Fischer, Schrauth*).
- — — (ETHYL-3.6-) (DI-). Prép. des isom., propr., 4, 326. — Form. du dér. γ - γ -dihydroxylé à part. de l' α -aminobutyrolactone. Propr., 4, 1485 (*Fischer, Raske*).
- — — (ISOBUTYL-3-). Hydrol., 4, 1062 (*Fischer, Schrauth*).
- — — (ISOBUTYL-3-MÉTHYL-6-). Hydrol., 4, 1062 (*Fischer, Schrauth*).
- — — (MÉTHYL-3.6-) (DI-). Prép., propr., 4, 326 (*Fischer, Raske*). — Dégradat. dans l'organisme, 4, 1441 (*Abderhalden*).
- — — (PHÉNYL-1-). Prép., propr., 4, 1499 (*Leuchs, Manasse*).
- — — (PHÉNYL-1.4) (DI-). Form. du dér. diisonitroso-3.6 à part. de l'isonitroso-phényl-1-triazol-1.2.3-one-5; propr., 4, 329 (*Dimroth, Taub*). — Form. du dér. dinitré-m. m' à part. de l'ac. m nitrophénylaminocétique ou à part. de la chloracétyl-m-nitraniline. Propr. réduct. en dér. diaminé. Prop. du dér. dinitré-p. p' à part. de la chloracétyl-p-nitraniline, propr., réduct., 4, 1279, 1280 (*Deutsch*).
- — — (PSEUDOBUTYL-3.6-) (DI-). Form. à part. de l'isoleucine, propr., 4, 1487 (*Ehrlich*).
- PIPÉRAZINE (α -NAPHTHYL-) (DI-). Act. de SO^2NaH , 4, 592 (*Bucherer, Seyde*).
- PIPÉRAZINE-DIACÉTIQUE-3.6 (CÉTO-2.5-) (DI-) (AC.). Form. à part. de l'as-

- partate de méthyle. Propr., 4, 1489 (Fischer, Kœnigs).
- PIPÉRIDINE. Cond. avec la vinyléthylcétone, 3, 545 (Blaise, Maire). — Act. du chlorure benzhydroximique, 4, 7 (Ley, Kraft). — Cond. avec CS² et NH³, avec CS² et la phénylhydrazine, 4, 161. — Cond. avec CS² et l'aniline, la *p*-phénylène-diamine, 4, 162 (Losanitsch). — Cond. avec l'isatine et ses dér. chlorés, bromés, nitrés, benzylés, 4, 167 (Liebmann, Kraus). — Pipéridides de div. ac., act. de NO²H, 4, 280 (Franchimont v. Rijn, Friedmann). — Nitrophénates div., 4, 439 (Hantzsch). — Sel de la phénylhydrazone de l'ac. salicylique, 4, 489 (Schrøtter, Flook). — Cond. avec la chlorhydrine triméthylénique, 4, 509 (Gabriel, Colman). — Conduct. électr. des sol. de div. comp., 4, 646 (Shinn). — Transf. en benzyl- ϵ -chloramylamine et ac. α -aminocaproïque, 4, 660 (v. Braun). — C^o d'hydratation et C^o d'ionisat. vraie, 4, 883 (Moore). — Infl. sur la multirotat. du nitrocamphre, 4, 1006 (Lowry, Magson). — Pipéridides α et β et éth. méthyl. corresp. de l'ac. phénylsuccinique, 4, 1061 (Anschütz, Hahn, Walter). — Cond. avec le chloro-3-phényl-1-méthyl-3-benzène-azo-4-pyrazol, 4, 1096 (Mitschalis, Klopstock). — Chromate, 4, 1183 (Briggs). — Cond. avec le chlorure de *p*-méthoxybenzyle, 4, 1245 (Kœnigs, Bernhardt). — Cond. avec le chlorodinitrobenzène-1.2.4, 4, 1245 (Spiegel, Kaufmann). — Prép. et propr. du sulfhydrate, 4, 1404 (Peters). — Act. sur div. dér. bromés, 4, 1553 (Solonina). — (Cyano-1) Prép. propr., 4, 778 (Mc Kee).
- PIPÉRIDINE (AMYL-1). Form. du dér. β -aminé par réduct. de l'oxime de la β -pipéridindiéthylcétone. Propr., dér. div., 3, 547, 548 (Blaise, Maire).
- PIPÉRIDINE (BENZIMIDAZO-). Form. du dér. nitré-4' par réduct. de la dinitro-2.4-phénylpipéridine. Propr., chlorh. benzoylat., 4, 1245 (Spiegel, Kaufmann).
- PIPÉRIDINE (BENZYL-1). Prép. et propr. des dér. méthoxylé-4' et hydroxylé-4', 4, 1245, 1246 (Kœnigs, Bernhardt).
- PIPÉRIDINE (BUTYL-2). Prép. à part. de la butylpyridine. Propr., sels, dédoubl., isom. *d* et *l*, 4, 513 (Lœffler, Plöcker).
- PIPÉRIDINE (ÉTHYL-3). Prép., propr., 4, 1240 (Kœnigs).
- PIPÉRIDINE (ÉTHYL-1.2-) (DI-). Prép. et propr. des dér. β -bromé-2 et β -iodé-2. Transf. du dernier en iodéthylate de conidine. Form. du dér. β -chloré-2 à part. du chloréthylate de conidine, Propr., chloraurate, 4, 516 (Lœffler, Grosse).
- PIPÉRIDINE (ÉTHYL-3-MÉTHYL-6-). Form. du dér. dihydroxylé à part. du dibromure de tétrahydro-éthyl-3-méthyl-6-pyridine. Propr., bromh., chlorh., chloraurate, chloroplat., picrate, 4, 1241 (Kœnigs).
- PIPÉRIDINE (ÉTHYL-3.4-MÉTHYL-1-) (DI-). Form. du dér. β -aminé par déboul. de la méthylcinchotine-toxine. Propr., dér., 4, 1257 (Kœnigs).
- PIPÉRIDINE (ÉTHYL-2.6-TRIMÉTHYL-2.3.6-) (DI-). Form. des dér. hydroxylés-4 isom. à part. de la pipéridone corresp., propr., 4, 1242 (Traubel).
- PIPÉRIDINE (ÉTHYL-4-VINYL-3-MÉTHYL-3-). Form. du dér. β -aminé par transpos. de l'oxime de la méthylcinchotine. Propr., chloraurate, chloroplat., oxalate, tartrate, picrate, 4, 1256 (Kœnigs).
- PIPÉRIDINE (ISOBUTYL-2-DIISOPROPYL-3.5). Prép. à part. de la pyridine corresp., propr., dér. nitrosé, benzène-sulfonylé, 4, 184 (Tchitchibabine).
- PIPÉRIDINE (ISOPROPYL-2). Prép. du dér. β -hydroxylé, chloraur., transf. du dér. β -bromé en méthyl-3-conidine, 4, 515 (Lœffler, Grosse).
- PIPÉRIDINE (MÉTHYL-2.4.6-) (TRI-). Form. par hydrogénat. de la triméthylpyridine. Bromh., 4, 1241 (Kœnigs).
- PIPÉRIDINE (β -NAPHTYL-1-). Form. par cond. de la β -naphtylamine avec le dibromopentane-1.5. Propr., 4, 1218 (Scholtz, Wassermann).
- PIPÉRIDINE (PHÉNYL-1-). Form. des dér. nitré-4', chloré-4', méthoxylé-4', carboxylés-3' et 4' par cond. des anilines subst. corresp. avec le dibromopentane-1.5. Propr., 4, 1218 (Scholtz, Wassermann). — Act. de l'hydrazine sur le dér. dinitré-2'. 4', 4, 1244 (Spiegel). — Prép. et réduct. du dér. dinitré-2.4', 4, 1245 (Spiegel, Kaufmann).
- PIPÉRIDINE (PHÉNYL-2-ÉTHYL-1-MÉTHYL-6-). Prép. et propr. des deux isom. *l* et *d*, act. de l'iodure de benzyle, 4, 598, 599 (Scholtz, Wassermann).
- PIPÉRIDINE (PHÉNYL-2-MÉTHYL-6-). Dédoubl., transf. en dér. éthylé-1, 4, 598 (Scholtz, Wassermann).
- PIPÉRIDINE (PROPYL-1-). Prép. du dér. γ -oxy par cond. de la chlorhydrine triméthylénique avec la pipéridine, propr., chlorh., chloraurate, transf. en dér. γ -chlore, 4, 509 (Gabriel, Colman).

- PIPÉRIDINE (PROPYL-2).** Prép. à part. de la propylpyridine, dédoubl., **4**, 1246 (*Ladenburg*).
- PIPÉRIDINE (m-TOLYL-1).** Form. par cond. de la m-toluidine avec le dibromopentane-1.5. Propr., **4**, 1218 (*Scholtz Wassermann*).
- PIPÉRIDINE (p-TOLYL-1).** Form. par cond. de la p-toluidine avec le dibromopentane-1.5. Propr., **4**, 1218 (*Scholtz, Wassermann*).
- PIPÉRIDINIUM (BENZYL-1-PHÉNYL-2-ÉTHYL-1-MÉTHYL-6).** Prép. et propr. des 4 isom. actifs, **4**, 598 (*Scholtz, Wassermann*).
- PIPÉRIDINIUM (ÉTHYLÈNE-DI.) (Di-).** Form. du bromure et de l'iodure par cond. des dibromo et diiodopentane. 1.5 avec la pipérazine. Propr., **4**, 188 (*v. Braun*).
- PIPÉRIDINIUM (MÉTHYLÈNE-)** Act. de KOH sur le chlorure, **4**, 599 (*Gabriel, Colman*).
- PIPÉRIDO-ACÉTOPHÉNONE.** Prép., propr., chlorh., dér. benzoylé, iodométh., **4**, 1242 (*Rabe, Schneider*).
- PIPÉRIDONE (Oxy-4-).** Form. par act. de NH^2 sur la chloro-5-valérolactone. Propr., transf. en ac. amino-5-oxy-4-valérique, **4**, 230 (*Leuchs, Splettstösser*).
- PIPÉRIDONE-4 (ETHYL-2.6-TRIMÉTHYL-2.3.6) (Di-).** Form. par act. de NH^2 sur la méthyléthylcétone, propr., réduct., **4**, 1242 (*Traub*).
- PIPÉRIDONE-2 (MÉTHYL-1-).** Form. du dér. hydroxylé-4 à part. de la chloro-5-valérolactone, **4**, 230 (*Leuchs, Splettstösser*).
- PIPÉRIDONE-DICARBONIQUE-3.5 (PHÉNYL-2.6-) (Di-)** (Ac.). Form. de l'éth. par cond. de l'éth. acétone-dicarb. avec NH^2 et la benzaldéhyde. Propr., dér. nitrosé, **4**, 1154 (*Pétrelenko-Kritschenko, Tsonet*).
- PIPÉRIDONE-DICARBONIQUE-3.5 (PHÉNYL-2.6-MÉTHYL-1-) (Ac.).** Form. de l'éth. par cond. de l'ald. benzoïque avec CH_2NH^2 et l'éth. acétone-dicarb. Propr., chlorh., dér. nitrosé, **4**, 146, 1433, 1434 (*Pétrelenko-Kritschenko, Lewin*).
- PIPÉRIDO-PROPYLIQUE (Oxyde).** Form. à part. de la γ -oxypropylpipéridine et à part. de la γ -chloropropylpipéridine, **4**, 509 (*Gabriel, Colman*).
- PIPÉRIDOXIME (BENZÉNYL-).** Prép., propr., act. de l'acétate de Cu, **4**, 7 (*Ley, Kraft*).
- PIPÉRITONE.** Prés. dans l'essence d'eucalyptus, **4**, 178 (*Smith*).
- PIPÉRYLIDÈNE-DITHIOCARBAMIQUE (Ac.).** Form. du sel de phénylhydrazonium par cond. de la pipéridine avec CS^2 et la phénylhydrazine, **4**, 161 (*Losanitsch*).
- PIPÉRONYLACÉTONE.** Prép. à part. du pseudosafrol. Propr., semicarb., oxime, **3**, 736 (*Béhal, Tiffeneau*).
- PIPÉRONYLACRYLIQUE** Voy. CINNA MI-QUE (*Méthylène-dioxy-3.4-*).
- PIPÉRONYLIQUE (Ac.).** Cond. de l' σ h. avec CH^2MgI , **3**, 735 (*Béhal Tiffeneau*). — Form. du dér. tribromé à part. du tribromisafrol-glycol. Propr., **4**, 244 (*Hoering*).
- (*Chloro-*) (*Di-*). (Ac.). Transf. de l'éth. en carbonate de l'éth. proto-catéchique, **3**, 509 (*Delange*).
- PIPÉRONYLIQUE (Ald.).** — 1 ct. de PCl^3 , **3**, 506 (*Delange*). — Prod. de cond. avec la phényl-3-isoxazalone-5, **3**, 955 (*Wahl Meyer*). — Réact. color. avec l'huile de sésame et HCl, **3**, 989. — Réact. color. avec div. phénols et comp. cycliques, **3**, 1038 (*Fleig*). — Cond. avec l'acétate d'éthyle et Na, **4**, 179 (*Perkin, Robinson*). — Form. du dér. tribromé à part. du tribromisafrol-glycol. Propr., semicarb., **4**, 245. — Cond. avec l'éth. acétique, **4**, 446 (*Hoering*). Cond. avec l'ac. benzène-azo-4-phénylhydrazine- β -sulfonique, **4**, 1615 (*Träger Berlin, Franke*).
- (*Chloro-*) (*Di-*) (Ald.). Constit., act. de PCl^3 , **3**, 509, 510 (*Delange*).
- (*Chloro-*) (*Tétra-*) (Ald.). Act. de l'eau, **3**, 507 (*Delange*).
- PIPÉRONYLPROPIONIQUE (Ac.).** Prép. à part. de l'ac. pipéronylacrylique. Transf. du chlorure en méthylène-dioxy-5.6-hydrindone, **4**, 179 (*Perkin, Robinson*).
- PIVALIQUE.** Voy. VALÉRIQUE (Iso-). [TRIMÉTHYLACÉTIQUE].
- PLASTÉINES.** Infl. des sels de Ca et de l'urée sur la pptn, **4**, 51 (*Lukomir*). — Prép. de div. plastéines, anal., hydrol., **4**, 51 (*Rosenfeld*). — Format., compos., **4**, 1352 (*Sawjallow*).
- PLATINE.** Act. des courants altern. à haute fréquence sur la décomp. de H^2O^2 par Pt colloïd., **3**, 56 (*Lebedeff*). — Act. sur NaOCl, **3**, 537 (*Brochet*). — Act. de PCl^3 sur la gélatine, **3**, 744 (*Lumière Seyewetz*). — Oxydat. par div. réact. oxydants, **3**, 1004 (*Marie*). — Prép. et propr. de PtI , **3**, 1103 (*Hackspill*). — Décharge négative dans H, He, Ar, O, **4**, 68 (*Horton*). — Chloroplat. ac. d'urée, de phénylurée, de diphenylsulfoxyde, **4**, 81 (*Pickard, Kenyon*). — Prép. et propr. du cyanure de Pt-tétraméthylammonium, **4**, 158 (*Milbauer*). — Alliages Cu-Pt, Ag-Pt, Au-Pt, Sn-Pt, Pb-Pt, **4**, 214, 216, 217 (*Dörinckel*). — Form. de platine crist. par calcinat. de PtCl^3K^+ avec CuCl^2 , **4**, 298 (*Lim-*

- mer). — Altérat. des creusets, 4, 333 (Heraeus, Geiboh). — Décomp. de H_2O^2 par Pt colloïd., 4, 392 (Paal, Amberger). — Réduct. du nitrobenzène par H et Pt colloïd., 4, 392 (Paal, Gerum). — Applic. au développement de l'image sur AgBr, 4, 411 (Weisz). — Infl. sur l'act. de O^2 sur Ag, 4, 431 (Manchot, Kampschulte). — Comp. de $PtCl^2$ avec div. nitriles et carbylamine, 4, 445 (Hofmann, Bugge). — Dos. électrol. avec anode rotat., sép. de Au, Cu, Ag, 4, 458 (Langness). — Alliages Fe-Pt, 4, 767 (Isaac Tamman). — Sensibilité de div. réactions, 4, 831 (Emich). — Infl. sur la déc. des hydrocarbures par la chaleur, 4, 841 (Kousnetzoff). — Act. de div. amines sur $PtCl^2$ et K^2PtCl^6 , 4, 856. — Dér. de l'oxime de la benzoylpyridine, 4, 944 (Tchougaeff). — Prép. propr. et constit. du bleu de Pt (plato-acétamide), 4, 979, 980 (Hofmann, Bugge). — Rôle dans la réduct. de l'ac. oléique, 4, 987 (Fokino). — Dos. de Ru dans les alliages, 4, 1102 (Orlow). — Prép. de $PtCl^2H^2$ par dissol. électrol. du noir de Pt en prés. de HCl, 4, 1117 (Weber). — Act. des amines sur l'hydrate, 4, 1189 (Tchougaeff). — Sels dihydroxo-tétramine platiniques, 4, 1197 (Werner). — Comb. avec la triméthylène-diamine, 4, 1208 (Tchougaeff). — Solub. de $PtCl^2K^2$ dans div. sol., 4, 1309 (Archibald, Wilcox, Buckley). — Infl. de Pt colloïdal sur la sécrétion gastrique, 4, 1376 (Feigl, Rollett). — Infl. de Pt colloïd. sur l'act. de la pepsine sur l'édénine, 4, 1377 (Pincussohn). — Comb. platiniques de la phénylcarbylamine et du benzonitrile, 4, 1491, 1492 (Ramberg).
- Plombs. Rech. et dos. de traces de Zn en prés. de Pb, 3, 114 (Bertrand, Javillier). — Lavage du sulfate pour le dos., 3, 345 (de Koinck). — Infl. de PbO sur la comb. de N et H, 3, 521 (Wolterreck). — Act. sur NaOCl, 3, 537. — Act. de l'hydrate sur l'électrol. de KCl, 3, 539, 540 (Brochot). — Alliages Pb-Co, 3, 621 (Ducelliez). — Prép. et propr. du diisobutylidithiocarbamate, 3, 652 (Delépine). — Hydrol. du comp. $Pb(OH)ONa$, 3, 807, (Muller, Brot). — Act. de div. sels sur l'oxalate, 3, 929 (Cantoni, Mauri). — Dos. volum. dans les minerais, 3, 1131 (Muller). — Fabricat. de la cêruse en Angleterre par le procédé Bischoff, 4, 56 (Salmony). — Nitrilodithiophosphate, 4, 88 (Stock). — Hyposulfite. Hypo-
- sulfites doubles de Li, Rb, Cs, 4, 90, 91 (Meyer, Eggerling). — Equ. des syst. $PbS-PbSO^4-Pb-SO^4$. — $PbS-PbO-Pb-SO^4$, 4, 91 (Schwarz, Rassbach). — Alliages Pb-As, 4, 95 (Gemichoujny). — Courbes c. f. des mél. Pb-Tl et Pb-In, 4, 110 (Kurnakow, Puschin). — Alliages Pb-Ag, 4, 149 (Petrenko). — Comb. des F des mél. Pb-Tl, 4, 150 (Lewkonja). — Alliages Pb-Sn, Pb-Bi, Pb-Cd, Pb-Sn-Cd, 4, 151 (Scolle). — Chromate double de K, 4, 210 (Græger). — Sulfate double stannique, 4, 211 (Weinland, Kuhl). — Act. du peroxyde sur les sels de Cu, 4, 213 (Mosier). — Alliages Pb-Pt, 4, 216 (Darinckel). — Alliages Pb-Mg-Sn, 4, 217 (v. Vegesack). — Comb. de $PbCl^2$ avec les dibromures de cinchonine et de cinchonidine, 4, 282 (Christensen). — Sép. de Pb, As, Bi, 4, 287, 288 (Jannasch, Heiman). — Infl. de l'acétate basique sur la rotat. du saccharose, 4, 300 (Bates, Blake). — Equil. de la réact. entre le sulfure et ses prod. d'oxydat., 4, 391 (Schnecht, Rassbach). — Infl. des électrodes de Pb sur la réduct. électrol. de la succinimide, 4, 409 (Tafel, Emmert). — Act. de C^2H^2MgBr sur $PbCl^2$ et sur $PbCl^2$ radioactif, 4, 418 (Hofmann, Woelff). — Solub. des sels dans HCl, HBr, HI, H^2S liq., 4, 420 (Mc Intosh, Archibald). — Dos. iodom. de PbO^2 , 4, 729 (Forsoe). — Cryoscopie et conduct. élect. des sol. d'oxyde dans l'ac. acétique aqueux, 4, 740 (Parsons). — Solution de $NaPb^2$ dans NH^2 liq., 4, 741 (Kraus). — Dessic. de l'acétate dans le vide cathodique, 4, 756 (Kraft). — Alliages Mn-Pb, 4, 766 (Williams). — Autoréduct. de PbO dans le vide cathodique. P. d'éb. du sulfure dans ce vide, 4, 767 (Damm, Kraft). — Non comb. avec Fe, 4, 767 (Isaac, Tamman). — Chlorures doubles d'Am, 4, 768 (Foote, Lewy). — Bromures doubles de Cs, 4, 768 (Foote). — Constit. de l'amalgame, 4, 772 (Phair-Smith). — Sensibilité de div. réactions, 4, 831 (Emich). — Dos. électrol. à l'état de PbO^2 . Infl. de div. éléments, 4, 832 (Vortmann). — Act. de l'emanat. du Ra sur les sol. salines, 4, 888 (Cameron, Ramsay). — Absenc. dans l'uranite, 4, 889 (Marchwald, Keetman). — Act. de AsH^2 sur les sol., 4, 892 (Reckleben, Lockermann, Eckardt). — Applic. de l'iodure double de K à la rech. de traces d'humidité, 4, 951 (Eiltz). — Dos. volum., 4, 954 (Bollenbach). — Prép. de div. sels colloïdaux, 4,

62 (*Veimarn*). — Vit. de réduct. e PbO par CO, exist. d'un sous-xyde, 4, 978 (*Brislee*). — Act. des nitrates d'Ag et Hg sur PbO, 4, 79 (*Biltz, Zimmermann*). — Dos. u minimum, 4, 1102 (*Sacher*). — Poids atom., 4, 1116 (*Baxter, Wilson*). — Nitrite double de Cs, nitrates triples de Cs-Pb, K-Ag, 4, 1117 (*Jamieson*). — Dens. de vap., 4, 1172 (*Wartenberg*). — Alliages in-Sb, 4, 1174 (*Pouchinc*). — Alliages K-Pb, 4, 1196 (*Smith*). — Alliages Pb-Sb, 4, 1197 (*Gontervann*). — Affinité de dissol. de PbCl², 4, 1281 (*Bronstedt*). — Déterm. ans les minerais, 4, 1383 (*Low*). — Essai des miniums, 4, 1383 (*Dunlop*). — Dos. dans les sels org., 4, 384 (*Rindl, Simonis*). — Act. de H², 4, 1396 (*Henderson, Galletly*). OMB-PHÉNYLE. Form. par act. de ²⁴11³MgBr sur PbCl². Act. de NO²H + SO⁴H², 4, 418 (*Hoffmann, Wœlfli*). DS ATOMIQUES. Rapport de la Commission Internationale, 3, I. — Poids atom. de N, de S, 3, I. — Poids atom. de K, Mn, Co, 3, II. — Poids atom. de In, Te, Nd, Dy, La, 3, III. — Méthode nouv. de déterm., 3, 218 (*Hinrichs*). — Poids atom. de N. Relat. entre les poids atom., 3, 520 (*Guye*). — Poids atom. de N, 3, 1000 (*Leduc*). — Poids atom. de l'euproprium, 3, 1001 (*Jantsch*). — Commensurabilité, 3, 175 (*Hinrichs*). — Poids atom. de N, 4, 185 (*Richards, Muller*). — Poids atom. de Nd, 4, 219 (*Holmberg*). — 14^e Rapport. de la Commission, 4, 289 (*Clarke*). — Poids atom. de Ag et N, 4, 465 (*Richards, Forbes*). — Poids atom. de K, 4, 465 (*Richards, Staehler, fueller*). — Poids atom. de S, 4, 66 (*Richards, Jones*). — Poids atom. de In, 4, 465 (*Mathers*). — Nouv. rech.; poids atom. de N et Ag, 4, 561 (*Richards*). — Nouv. expression de la loi de Dulong et Petit, 4, 562 (*Lewis*). — Poids atom. de Cl, 4, 754 (*Marckwald*). — Poids atom. de N et Ag, 4, 755, 00 (*Richards, Forbes*). — Poids atom. de S, 4, 755, 890 (*Richards, Jones*). — Symétrie de la loi des poids atom., 4, 883 (*Delaunay*). — Poids atom. de K, 4, 892 (*Richards, fuller*). — Poids atom. de H, 4, 66, 1112 (*Noyes*). — Poids atom. de Te, 4, 968 (*Baker, Bennett*). — Poids atom. de l'erbium, 4, 976 (*Hofmann, Burger*). — Poids atom. de Cl, 4, 1112 (*Noyes, Weber*). — Poids atom. de Pb, 4, 1116 (*Baxter, Wilson*). — Indestructibilité de la

matière et absence de relat. entre les poids atom., 4, 1281 (*Comstock*). — Poids atom. de Cl, 4, 1539 (*Tanatar*).

POIDS MOLÉCULAIRES. Déterm. par les coeff. de partage, 4, 563, 749 (*Livingston, Morgan, Benson*). — Nouv. app. pour la déterm., 4, 748 (*Blackmann*). — Poids moléc. de div. éléments et comp. binaires par la dens. de vap., 4, 1172 (*Wartenberg*).

POINTS DE FUSION. Déterm. des pts de f. de div. métaux par une nouvelle méthode de radiation, 4, 562 (*Burges*).

OLONIUM. Extract. de la pech-blende, propr., 4, 1394 (*Giebel*); 4, 1395 (*Marckwald*).

POLYMÉRIE. Sur la polymérisation des liquides, 4, 1282 (*Bogdan*).

POTASSIUM. Poids atom., 3, II. — Hydrol. du carbonate, 3, 87 (*Rosenstiehl*). — Prép. et propr. des silicotungstate et tungstosilicate, réact. avec div. alcaloïdes, 3, 106, 107 (*Copaux*). — Rech. et dos. de traces de Zn en prés. de K, 3, 114 (*Bertrand, Javillier*). — Chaleur d'hydrat., 3, 193. — Chaleur de dissol. et de form. de K²O, 3, 196 (*Rengaud*). — Prép. et propr. de l'aurate, 3, 220 (*Meyer*). — Chaleur de dissol. de K et chaleur de form. de K²O, 3, 228 (*Rengaud*). — Electrol. du chlorure, 3, 532-543 (*Brochet*). — Oxalate double d'Am, 3, 725 (*Barbier*). — Chloroiridate et chloroiridites, prép. et propr., 3, 759, 903, 904, 906, 907 (*Delépine*). — Act. des sol. du chlorure et du sulfate sur l'oxalate de Pb, 3, 930-933 (*Cantoni, Mauri*). — Prép. et propr. du silicate double de Th crist., 3, 1033 (*Duboin*). — Infl. des azotates et chlorure sur la solub. de la gélatine, 3, 1055 (*des Bancelis*). — Electrol. de KCl. Théorie du procédé à cloche, 3, 1057, 1061 (*Brochet*). — Act. de K sur NaOH et de Na sur KOH. Prép. et propr. des alliages NaK⁺ et NaK, 3, 1129, 1130 (*Jaubert*). — Act. des rayons cathodiques sur le chlorate, 4, 74 (*Sterba*). — Conduct. élect. et frottement interne des sol. de KCl et KBr. Infl. de la glycérine, 4, 77 (*Lemké*). — Hyposulfites doubles ammoniacaux d'Ag, 4, 90 (*Meyer, Eggerling*). — Act. de CuO sur K²S⁺ et sur K²S⁺+S²O²K⁺, 4, 92. — Prép. et propr. de Cu²S⁺K, 4, 92 (*Biltz*). — Equil. dans le système K²O⁺+CrO²-H²O, 4, 145 (*Koppel, Blumenthal*). — Infl. des chromates sur la déc. de H²O², 4, 146 (*Spi-*

talsky). — Poids atom., anal. de KBr, 4, 195 (*Richards, Muller*). — Etat des chromates en sol. aq., 4, 197 (*Spitalski*). — Act. du chromate sur div. sels, chromates doubles de Ba, Sr, Ca, Mg, Cd, Zn, Ag, Hg, Pb, 4, 205, 206 (*Græger*). — Sulfomolybdates, 4, 206, 207 (*Weinland, Kühl*). — Cyanure complexe de Mo, 4, 207 (*Rosenheim*). — Vanadisélénites div., 4, 209, 210 (*Brandtl, Lustig*). — Sulfate double stannique, 4, 211 (*Weinland, Kühl*). — Act. du persulfate sur les sels de Cu, 4, 213 (*Moser*). — Sép. de Mg, 4, 285 (*Browning, Drushel*). — Densité, 4, 296 (*Richards, Brink*). — Chromate double de Ti, 4, 297 (*Hawley*). — Prép. de l'amalgame, 4, 298 (*Smith, Withrow*). — Act. de NH^+Cl sur KOH, 4, 308 (*Raschig*). — Courbe de refroidissement de KCl fondu, 4, 387 (*Platz*). — Ebulliosc. de KHgl^2 dans la pyridine, 4, 401 (*Walden, Centnezwer*). — Equil. des syst. $\text{K}^+\text{O}-\text{H}^+\text{O}-\text{CrO}^2$, 4, 428 (*Schreinemakers*). — Poids atom., 4, 465 (*Richards, Staehler, Muller*). — Act. de KNH^2 sur div. comp. au sein de NH^2 liq., 4, 471 (*Fitzgerald*). — Sels des ac. chromico et aluminicomolybdiques, 4, 473 (*Hall*). — Ammoniozincate de K, 4, 568 (*Franklin*). — Conduct. électr. des sol. de KI dans CH^2NH^2 , 4, 646 (*Franklin, Gibbs*). — Effet de l'acétone sur le nombre de transport de KCl en sol. aq., 4, 617 (*Lewis*). — Dos. électrol. avec cathode de Mg, 4, 731 (*Mc Cutcheon*). — Sép. électrol. de Mg et de Ca, 4, 731 (*Lukers, Smith*). — Cryoscopie du chlorate dans ClO^2Na fondu, 4, 738 (*Lewy, Foote*). — Solub. de KCl, KBr, KI dans les mél. eau + alc. méthyl., solub. de KCl dans les mél. eau + alc., solub. de KCl et KBr dans la glycérine aq., 4, 739 (*Herz, Anders*). — Solub. dans l'éthylène-diamine, 4, 741 (*Kraus*). — Act. de l'amalgame sur les sol. salines de Na, Li, Sr, Ca, Ba, Mg, 4, 741 (*Phail-Smith*). — Prép. de la leucite sodique. Propr., 4, 757 (*Gorstein*). — Solub. de CO^2Ca dans les sol. aq. de KCl et SO^2H^2 , 4, 760 (*Cameron, Robinson*). — Prép. du ferrocyan. par MNO^+K , 4, 763 (*Karslake*). — Act. de la potassamide sur Zn, $\text{Zn}(\text{NH}^2)^2$ ou $\text{Zn}^2.4\text{NH}^2$. Prép. et propr. de $\text{Zn}(\text{NKH}^2).3\text{NH}^2$, 4, 764, 765 (*Franklin*). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. isobutyrique dans l'eau, 4, 833 (*Smirnof*). — Poids atom., 4, 892 (*Richards, Mueller*). — Ferrocyan. double de Ca, 4, 897 (*Brown*). — Hydrate du succinate ac. 4, 96 (*Marshall, Cameron*). — Prép. propr. du tellurocuprate, 4, 954 (*Brauner, Kuzma*). — Equil. du bichromate en sol. aq., 4, 954 (*Sherrill*). — Dens. et solub. du periodate, 4, 966 (*Barker*). — Act. de l'ozone sur KOH, 4, 967 (*Marchol, Kampschulte*). — Act. de KNH^2 sur Sn^2 , ammoniostannate de K, 4, 979 (*Fitzgerald*). — Nitrites des bles mercuriques, 4, 1039 (*Ba*). — Dens. de l'iodeure, 4, 1111 (*Ba*). — Prép. et propr. de l'amalgame, 4, 1116 (*Phail-Smith*). — Nitrite triple de Ag et Pb, 4, 1117 (*Jamieson*). — Chloro et bromorhodates, 4, 1117, 1118 (*Guthrie, Hütlinger*). — Pt. de congél. des sol. de KI et courbe de f. du binaire $\text{KI H}^2\text{O}$, 4, 1171 (*Kremana, Kerschbaum*). — Hydrol. des sol. du chromate, 4, 1171 (*Lundberg*). — Dens. de vap. de NaCl à haut temp., 4, 1172 (*Wartenberg*). — Rochage des vanadates acides, 4, 1187, 1187 (*Prandtl, Murschhausen*). — Alliages avec Al, Mg, Zn, Cd, Bi, Sn, Pb, 4, 1196 (*Smith*). — Chaleur de dissol. de KBr. Affinité de dissol. de KCl, 4, 1281 (*Brasted*). — Infl. des sels sur le partage de NH^2 entre H^2O et CHCl_3 de 1 entre H^2O et CS^2 , 4, 1294 (*Dawson*). — Conduct. électr. des sol. du sel de K, 4, 1285 (*Baur*). — Conduct. des sol. de KI dans alc. méthyl., éthyl. et propyl. aqueux et dans les mél. de ces alc., 4, 1289 (*Jones, Lindsay, Carroll*). — Conduct. des sol. de KI dans l'liq., 4, 1290 (*Lewis, Wheeler*). — M. isomorphes du sulfate avec SO^2Na^2 , 4, 1301 (*Vant'Hoff, Barschall*). — Non exist. de KNH^2 , 4, 1301 (*Kraus*). — Propr. de NaKHg^2 , 4, 1308 (*Ja*). — Solub. de Pu^2K^2 dans div. sol., 4, 1309 (*Archibald, Wilcox, Buckley*). — Dos. volum. à l'état de cobaltinitrite, 4, 1331 (*Drushel*). — Dissol. dans NH^2 liq., 4, 1337 (*Ruff, Zedner*). — Sulfates triples de Ca et Mg, Cu, Cd, Ni, Zn, 4, 1338 (*d'Ansi*). — Sulfate double de Z, 4, 1400 (*Rosenheim, Fraai*). — Extract. de KOH des roches feldspathiques, 4, 1463 (*Cushman, Hubbard*). — Comb. double avec la succinimide et Cu, 4, 1531 (*Tchougarf*). — Rech. qualit. et prés. de Mg, 4, 1590 (*Makolitsky*). — Poudres. Classificat. des poudres fines, 4, 465 (*Cushman, Hubbard*). — Poudre. Extract. et propr. de

chards, Mueller). — Ferrocyan. double de Ca, 4, 897 (*Brown*). — Hydrate du succinate ac. 4, 96 (*Marshall, Cameron*). — Prép. propr. du tellurocuprate, 4, 954 (*Brauner, Kuzma*). — Equil. du bichromate en sol. aq., 4, 954 (*Sherrill*). — Dens. et solub. du periodate, 4, 966 (*Barker*). — Act. de l'ozone sur KOH, 4, 967 (*Marchol, Kampschulte*). — Act. de KNH^2 sur Sn^2 , ammoniostannate de K, 4, 979 (*Fitzgerald*). — Nitrites des bles mercuriques, 4, 1039 (*Ba*). — Dens. de l'iodeure, 4, 1111 (*Ba*). — Prép. et propr. de l'amalgame, 4, 1116 (*Phail-Smith*). — Nitrite triple de Ag et Pb, 4, 1117 (*Jamieson*). — Chloro et bromorhodates, 4, 1117, 1118 (*Guthrie, Hütlinger*). — Pt. de congél. des sol. de KI et courbe de f. du binaire $\text{KI H}^2\text{O}$, 4, 1171 (*Kremana, Kerschbaum*). — Hydrol. des sol. du chromate, 4, 1171 (*Lundberg*). — Dens. de vap. de NaCl à haut temp., 4, 1172 (*Wartenberg*). — Rochage des vanadates acides, 4, 1187, 1187 (*Prandtl, Murschhausen*). — Alliages avec Al, Mg, Zn, Cd, Bi, Sn, Pb, 4, 1196 (*Smith*). — Chaleur de dissol. de KBr. Affinité de dissol. de KCl, 4, 1281 (*Brasted*). — Infl. des sels sur le partage de NH^2 entre H^2O et CHCl_3 de 1 entre H^2O et CS^2 , 4, 1294 (*Dawson*). — Conduct. électr. des sol. du sel de K, 4, 1285 (*Baur*). — Conduct. des sol. de KI dans alc. méthyl., éthyl. et propyl. aqueux et dans les mél. de ces alc., 4, 1289 (*Jones, Lindsay, Carroll*). — Conduct. des sol. de KI dans l'liq., 4, 1290 (*Lewis, Wheeler*). — M. isomorphes du sulfate avec SO^2Na^2 , 4, 1301 (*Vant'Hoff, Barschall*). — Non exist. de KNH^2 , 4, 1301 (*Kraus*). — Propr. de NaKHg^2 , 4, 1308 (*Ja*). — Solub. de Pu^2K^2 dans div. sol., 4, 1309 (*Archibald, Wilcox, Buckley*). — Dos. volum. à l'état de cobaltinitrite, 4, 1331 (*Drushel*). — Dissol. dans NH^2 liq., 4, 1337 (*Ruff, Zedner*). — Sulfates triples de Ca et Mg, Cu, Cd, Ni, Zn, 4, 1338 (*d'Ansi*). — Sulfate double de Z, 4, 1400 (*Rosenheim, Fraai*). — Extract. de KOH des roches feldspathiques, 4, 1463 (*Cushman, Hubbard*). — Comb. double avec la succinimide et Cu, 4, 1531 (*Tchougarf*). — Rech. qualit. et prés. de Mg, 4, 1590 (*Makolitsky*). — Poudres. Classificat. des poudres fines, 4, 465 (*Cushman, Hubbard*). — Poudre. Extract. et propr. de

pourpre de murrex brandaris, **4**, 552 (*Friedlaender*).

POUVOIR ROTATOIRE. Pour. rotat. magnétique de l'hexatriène; comp. avec le benzène, **4**, 74 (*Perkin*). — Sur la dispersion rotat., **4**, 414 (*Walden*). — Théorie de la polarisat. rotatoire, **4**, 415 (*Winther*). — Pouv. rotat. magnétique des dér. du benzène et leur constit., **4**, 415 (*Kaufmann*). — Fausseté du principe de la superposition optique, **4**, 470, 1299 (*Rosanoff*). — Pouv. rotat. des sol., **4**, 564 (*Patterson, Thomson*). — Relat. de la variat. du pouv. rot. avec les variat. de grandeur moléc. des subst. dissoutes, **4**, 650 (*Walden*). — Relat. entre la non saturat. et l'activité optique, **4**, 1004 (*Hildtich*). — Théorie du pouv. rot., **4**, 1297 (*Patterson*). — Principe de la superposition optique, **4**, 1297 (*Rosanoff*). — Théorie de la polarisat. rotat., **4**, 1299 (*Winther*). — Rotat. optique des alc. dans le térébenthène, **4**, 1299 (*Herty*).

RASÉODYME. Benzène-sulfonate, *m*-nitro, *m*-chloro et chloro-6-nitro-3-benzène-sulfonates, α -naphtalène-sulfonate, nitro-5, 6 et 7 naphtalène-sulfonates. Propr., solub., **4**, 218, 219 (*Holmberg*). — Prép. du silicate; propr., **4**, 758 (*Gerstein*). — Réact. aux perles de borax et de sel de Ph., **4**, 953 (*Milbauer*). — Fluorure, **4**, 1116 (*Popovici*).

PREHNITÈNE. Form. du dér. dinitré à part. de l'ald. prehnitène-carb., propr., **4**, 1076 (*Auwers, Kockritz*).

PREHNITÈNE-CARBONIQUE (Ald.). Form. à part. du méthényl-4-triméthyl-2.4.5-dichlorométhyl-4-cyclohexadiène-2.5; propr., semicarb., **4**, 1076 (*Auwers, Kockritz*).

PRIX. Rapports sur les prix : Leblanc, **3**, 807 (*Maquenne*); Herran, **3**, 809 (*Béhal*); du Cinquantenaire, **3**, 811 (*Haller*); de la Pharmacie centrale de France, **3**, 813 (*Lindet*); de la Chambre syndicale des produits pharmaceutiques, **3**, 814 (*Moureu*); du Syndicat général des cuirs et peaux, **3**, 817 (*Lindet*); de la chambre syndicale des vins et spiritueux, **3**, 819 (*Gautier*).

PONCEAU CRISTALLISÉ. Comb. avec la fuchsine, la safranine. Act. des subst. adsorbantes sur ces comb., **3**, 525, 526 (*Pelet-Jolivet*). — Fixat. sur laine de l'ac. et des sels de Na, Mg, Al, **3**, 526, 1096 (*Pelet-Jolivet, Andersen*). — Teinture de l'indol, **3**, 924 (*Sisley*). — Conduct. électr. et examen ultramicroscopique des

sol., **3**, 1089, 1090 (*Pelet-Jolivet, Wild*).

PONCEAU 2 G. Réduct. par l'hydrosulfite de Na, **4**, 1225 (*Grandmougin*).

PONCEAU 2 R. Toxicité, **4**, 624 (*Meyer*). — Réduct. par l'hydrosulfite de Na, **4**, 1225 (*Grandmougin*).

PROPANE. Form. par catal. de l'alc. isobutyl. par la braise, **3**, 939 (*Le-moine*). — Form. par hydrogénat. du cyclopropane, **4**, 933 (*Willstaetter, Bruce*).

— (*Bromo-1-2*) (*Di*). Act. de la chaleur, **4**, 1041 (*Sokownin*). — Act. de div. amines sec., **4**, 1554 (*Solovina*).

— (*Bromo-1.3*) (*Di*). Form. par act. de la chaleur sur le dér. dibromé-1.2, **4**, 1041 (*Sokownin*).

— (*Bromo-2.2*) (*Di*). Form. par act. de la chaleur sur le dér. dibromé-1.2. Transf. en dibromé-1.2, **4**, 1041 (*Sokownin*).

— (*Bromo-1.2.3*) (*Tri*). Act. de l'éthylate de Na, du malonate sodé, **4**, 116 (*Perkin, Simonsen*). — Act. sur l'éth. acétylacétique sodé et l'éth. méthylacétylacétique sodé, **4**, 118 (*Gardner, Perkin*).

— (*Nitro*). Cond. avec C²H⁵MgI, **4**, 1318 (*Bevad*).

PROPANE-DICARBONIQUE-1.1 (PROPIONYL-3) (Ac.). Prép. par cond. de la β -chlorodiéthylcétone avec l'éth. malonique sodé. Propr., éth. diéthyl., semicarb., **3**, 423, 424 (*Blaise, Maire*).

PROPANE-PENTACARBONIQUE-1.1.2.3.3. (Ac.) Form. de l'éth. par cond. de l'éth. malonique avec l'éth. éthylène-tricarb., transf. en ac. tricarballoylique, **4**, 1607 (*Traube*).

PROPANE-TÉTRACARBONIQUE-1.1.2.2 (Eth.) Transf. du dér. bromé-1 en éth. cyclopropane-tétracarbonique, **4**, 933 (*Kietz*).

PROPARGYLACÉTIQUE (*Di*) (Ac.). Form. à part. de l'ac. γ - γ -dibromdiallylmalonique. Propr., transf. en ac. métatoluique, **4**, 117 (*Perkin, Simonsen*); **4**, 118 (*Gardner, Perkin*).

PROPARGYLACÉTONE. Form. à part. de la γ -bromallylacétone. Propr., oxime. semicarb., **4**, 118 (*Gardner, Perkin*).

PROPARGYL CARBINOL. Prép., propr., phényluréthane, **3**, 1179 (*Lespieau, Pariselle*).

PROPARGYLIQUE (Ac.). Form. à part. de l'ac. bromofumarique, **4**, 664 (*Lossen*).

PROPARGYLIQUE (Alc.). Propr. de l'hydrate, phényluréthane, **3**, 638, 640 (*Lespieau*). — Form. par cond. de l'acétylène-bromo-Mg avec CH³O, **4**, 981, 982 (*Iotsitch*).

— (Iodo-) (Alc.). Transf. en alc. triiodallylique, **3**, 639, 640 (*Lespicaud*).
 PROPARGYLIQUE (Ald.) Cond. de l'acétal avec le tétraméthyl-diamino-4.4'-amino-5-o-tolyldiphénylméthane, **4**, 925 (*Reitzenstein, Schwerdt*).
 PROPÉNYL-CÉTONE (ISOPROPYL-ISO-). Prép., propr., **3**, 476 (*Blaise, Hermann*).
 PROPÉNYLE-ÉTHYLE (Oxyde). Propr., **4**, 223 (*Tchitchibabine*).
 PROPIONALDOL. Form. par act. du propylate d'Al sur l'ald. propionique, **4**, 1120 (*Tchitchchenko*).
 PROPIONIQUE (Ac.). Form. par hydrogénéat. catalyt. de l'éth. acétylacétique, **3**, 232 (*Sabatier, Mailhe*). — Prép. du nitrile, **4**, 524 (*Auger*). — Propr. physicochimiques, **3**, 530 (*Faucon*). — Transf. catalyt. en diéthylcétone, **3**, 802, 825 (*Senderens*). — Chal. de vap., dens. de vap., **3**, 1006 (*Faucon*). — Vitesse d'hydrol. de l'amide par NaOH, **4**, 79 (*Crocker, Lowe*). — Form. par act. de NaOBr sur la caséine, **4**, 140 (*Skraup, Witt*). — Comb. avec Mg^{1+} , $CaCl^2$, **4**, 225 (*Menschutkin*). — Comb. du sel mercurique avec $HgCl^2$, **4**, 229 (*Donk*). — Pt. de f. de l'éth. éthyl., **4**, 299 (*Guttmann*). — Prép. du nitrile, **4**, 301 (*Walden*). — Infl. sur le diabète phloridzique, **4**, 363 (*Baer, Blum*). — Coeff. de frottement interne du nitrile; solub. de $(C^2H^5)_4NI$ et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405. — C^{10} ébulliosc. du nitrile. Applic. à l'ébulliosc. de $(C^2H^5)_4NI$, **4**, 405. (*Walden*). — Form. par act. de la lumière sur la sol. aq. d'ac. lévulique, **4**, 649 (*Ciamician, Silber*). — Intensité de color. du sel de Cu en sol. aq., **4**, 834 (*Sidgwick, Tizard*). — C^{10} d'éthérification par CH^3OH , **4**, 853 (*Sudborough, Gittins*). — Form. de l'éth. par act. du propylate d'Al sur l'ald. propionique, **4**, 1121 (*Tchitchchenko*). — Sels propionatopentaminocobaltiques, **4**, 1190 (*Werner*). — Conduct. des mél. de l'ac. avec ses sels de K, Na, Ba, **4**, 1291 (*Barmwater*). — Emploi comme solvant ébullioscopique, **4**, 1294, 1295 (*Beckmann*).
 — (Amino-2-). (Ac.). Act. de la tyrosinase, **3**, 340 (*Bertrand*). — Cond. avec l'isocyanate de menthyle, **3**, 567 (*Vallée*). — Form. par hydrol. de la pepsine, **3**, 885 (*Hugouvenq, Morel*). — Cond. de l'éth. avec CH^3MgI , **3**, 1006 (*Krassousky*). — Nitrat. de l'an., dér. di-n-nitré. Dér. diacétylé de l'an., **3**, 1047, 1048 (*Franchimont, Friedmann*). — Rendements dans l'hydrol. de l'al-

bumine par HCl, HF ou SO^4H^2 , **3**, 1150 (*Hugouvenq, Morel*). — Inf. sur la form. d'acétone dans l'organisme, **4**, 49 (*Borchardt, Lange*). — Form. par hydrol. de la désa-doglutine, **4**, 142 (*Skraup*). — Act. sur l'éth. acétylacétique, **4**, 32 (*Pollak*). — Act. de l'ozone, **4**, 32 (*Harries, Langheld*). — Destruction dans l'organisme des isom. d et **4**, 351 (*Abderhalden, Schittenhelm*). — Form. par act. du bacillus mesentericus sur la gliadine, **4**, 353 (*Abderhalden, Emmerling*). — Form. par hydrol. de l'oxyhémoglobine, **4**, 353 (*Abderhalden, Baumann*). — Form. par hydrol. de la sybaine, **4**, 353 (*Abderhalden, Saratin*). — Form. par hydrol. de la lactalbumine, **4**, 354 (*Abderhalden, Pribram*). — Infl. sur le diabète phlorizique, **4**, 363 (*Baer, Blum*). — Excrétion par l'urine, **4**, 366 (*Oppenheimer*). — Oxydat. par H^2O^2 , **4**, 372 (*Breisl, Baudisch*). — Form. par hydrol. de la kératine, de l'ichtylépidine, de la fibrine, **4**, 374, 375 (*Abderhalden, Voitinovich*). — Transf. de l'isom. d en isom. l, **4**, 573 (*Fischer*). — Form. par hydrol. de l'avenine, **4**, 622 (*Abderhalden, Hæmäläinen*). — Cond. avec le chlorure α -bromosvalérique, **4**, 1051 (*Fischer, Schenkel*). — Cond. avec le chlorure phényl- α -bromopropionique, **4**, 1061 (*Fischer, Blank*). — Act. de CNH sur le mél. du nitrile et d'ald. acétique. Cond. de l'éth. avec l'oxypropionitrile, **4**, 1209 (*Stadnikof*). — Infl. sur la solub. de N et H dans H^2O , **4**, 1301 (*Hufner*). — Destruction dans l'organisme du chien, **4**, 1334 (*Abderhalden, Gigon, London*). — Form. par hydrol. de la soie d'araignée, **4**, 1335 (*Fischer*). — Infl. sur le dédoublet. diastatique de la glycyltyrosine, **4**, 1338 (*Abderhalden, Gigon*). — Résorption dans le tube digestif, **4**, 1341 (*Abderhalden, Prym, London*). — Infl. sur le diabète phlorizique, **4**, 1350 (*Glaenger, Pick*). — Form. par hydrol. de l'hordéine, **4**, 1352 (*Kleinschmitt*). — Form. par hydrol. de l'ac. paravulcléique de la caséine, **4**, 1360 (*Rek*). — Destinée dans l'org. de l'ac. et des dér. n-méthylé et n-diméthylé, **4**, 1364, 1365 (*Friedmann*). — Fixat. de CO^2 en prés. de CaO , **4**, 1386 (*Sigfried, Neumann*). — Cond. de l'isom. d avec le chlorure de chloracétylé; dér. chloracétylé, dér. d- α -bromopropionylé, **4**, 1481 (*Fischer, Schulze*). — Form. de l'isom. d à part. de la l sérine, **4**, 1484 (*Fischer, Raske*). — Form. par act. de

CNH sur l'aldéhydate d'Am à la lumière, **4**, 1610, 1611 (*Ciamician, Silber*). — Form. du dér. *n*-carboxyméthylé par cond. du glycolle avec CNH et l'ald. acétique. Propr., sel de Cu, éth. éthyl., dér. nitrosé, **4**, 1611 (*Stadnikof*).
 - (*Amino-3-*) (Ac.) Form. de l'amido *n*-nitrée par act. de H²O sur le nitrohydrouracile, propr. Ac. *n*-nitré, propr., sels de Ba, Ag, **4**, 239, 240 (*Franchimont, Friedmann*).
 - (*Amino-2.3-*) (*Di-*) (Ac.) Prép. et dédoubl. du dér. dibenzoylé. Propr. des isom. *l* et *d*, **4**, 1482 (*Fischer, Jacobs*).
 - (*Amino-3-bromo-2-*) (Ac.) Prép., **4**, 1417 (*Gabriel*).
 - (*Amino-2-chloro-3-*) (Ac.) Prép. des isom. act. et racém. à part. de la sérine, propr., réduit., **4**, 1484 (*Fischer, Haske*).
 - (*Amino-2-oxy-3-*) (Ac.) Voy. SÉRINE.
 - (*Amino-3-oxy-2-*) (Ac.) Voy. SÉRINE (ISO-).
 - (*Bromo-2-*) (Ac.) Cond. de l'éth. avec CH²O, **3**, 476 (*Blaise Herman*). — Cond. de l'éth. avec l'iode d'allyle et Zn, **4**, 101, 103 (*Réformatsky*). — Transf. de l'isom. *l* en *l*-alanine. Form. des isom. *l* et *d* à part. de la *d*-alanine, **4**, 573, 574 (*Fischer*). — Dédoubl. au moyen de la cinchonine, **4**, 658 (*Ramberg*). — Act. de Mg sur l'éth. en prés. de div. ald., **4**, 854 (*Tseltner, Réformatsky*). — Act. du chlorure sur la phénylthiourée, **4**, 996 (*Dixon, Taylor*). — Sel de Gl, **4**, 1115 (*Glassmann*). — Transf. de l'amide en ald. acétique, **4**, 1127 (*Mossler*). — Dér. de la glycyltyrosine, **4**, 1500 (*Fischer*).
 - (*Bromo-2-chloro-3-*) (Ac.) Form. à part. de l'alc. corresp.; propr., act. de KOH, **4**, 100 (*Henry*).
 - (*Bromo-3-chloro-2-*) (Ac.) Form. à part. de l'alc. corresp., propr., act. de KOH, éth. éthyl. et méthyl., **4**, 100 (*Henry*).
 - (*Chloro-2-*) (Ac.) Cond. de l'éth. avec CH²MgBr, **3**, 559 (*Henry*). — Sel de Gl, **4**, 1115 (*Glassmann*). — Prép. et propr. du chlorure; *p*-toluide; cond. du chlorure avec la tropine, **4**, 1252 (*Wolfenstein, Rolle*). — Cond. du nitrile avec l'ac. monochloracétique, **4**, 1318 (*Bergell, Feigl*).
 - (*Chloro-3-*) (Ac.) Prép., cond. du chlorure avec div. dér. organoziniques, **3**, 268 (*Blaise, Maire*). — Cond. de l'éth. avec la diéthylamine, **3**, 368, 376 (*Gault*). — Prép. et prop. du chlorure; *p*-toluide. Cond.

du chlorure avec la tropine, **4**, 1251 (*Wolfenstein, Rolle*).
 - (*Imino-2-di-*) (Ac.) Form. par cond. de CNH avec l'ald. acétique et l' α -aminopropionitrile. Prop., sels de Ni et Cu, **4**, 1209 (*Stadnikof*). — Form. par act. CNH sur l'aldéhydate d'Am à la lumière; propr. et dér. des stéréoisom., **4**, 1610 (*Ciamician, Silber*).
 - (*Iodo-3-*) (Ac.) Cond. de l'éth. avec l'éth. α -acétylglutarique sodé, **4**, 987 (*Perkin, Simonsen*). — Act. de l'amalgame de Na sur l'éth., **4**, 1208 (*Fischer*).
 - (*Méthylène-bisthio-2-*) (Ac.) Prép., propr., **4**, 1050 (*Holmberg, Mattisson*).
 - (*Mercurio-3-*) (Ac.) Prép., propr., sels de Na, Cu, Pb, Ag. Toxicité. Hydrol.; anh. oxy-mercuropropionique, **4**, 1208 (*Fischer*).
 - (*Oxy-3-*) (Ac.) Prép. de l'éth. par cond. du bromacétate d'éthyle avec CH²O et Zn, propr., **3**, 266, 267 (*Blaise, Maire*).
 - (*Thio-2-*) (Ac.) Cond. avec CH²O, C²H⁵CHO, **4**, 1050 (*Holmberg, Mattisson*).
 PROPIONIQUE (Ald.) Form. à part. de l' α -oxybutyrate mercurique, **3**, 429 (*Guerbet*). — Coeff. de frottement interne; solub. de (C²H⁵)²Ni et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Cond. avec l' α -picoline, **4**, 511 (*Löffler, Plöcker*). — Cond. de l'oxime avec l'isatine, **4**, 523 (*Ornstein*). — Act. de Br sur la paraldehyde, **4**, 774 (*Franko*). — Cond. avec l'éth. malonique, **4**, 934 (*Kötz*). — Act. du propylate d'Al, **4**, 1121 (*Tichchenko*). — Form. à part. de l' α -bromobutyramide, **4**, 1127 (*Mossler*).
 - (*Amino-3-oxy-2-*) (Ald.) Prép. et propr., chlorh., acétal, semicarb., hydrazone, chloroplat., **4**, 433, 434, (*Wohl, Schweitzer*).
 - (*Bromo-2-*) (Ald.) Form. à part. du polymère, **4**, 774 (*Franko*).
 - (*Chloro-2-oxy-3-*) (Ald.) Prép. et propr. des acétals méthyl. et éthyl., dér. benzoylés, oxydat., transf. en acétal aminolactique, **4**, 433 (*Wohl, Schweitzer*).
 PROPIONIQUE (ORTHO-) (Eth.) Prép. et propr. de l'éthyl., **4**, 1127 (*Reitter, Hess*).
 PROPIONIQUE (THIOL-THIONE-) (Ac.) Prép., propr., sels, **4**, (*Houben, Pohl*).
 PROPIONYLE-ACÉTYLE. Prés. dans l'essence de térébentine suédoise, **4**, 63 (*Aschan*).
 PROPIONYLACETONE. Transf. en dinitrile de l'ac. dioxy-2.4-éthyl-2-méthyl-

- 4-glutarique, **4**, 1044, 1045 (*Fittig*, v. *Panayeff*).
- PROPIONYL-1-PROPANE (ACÉTYL-3.3-). (Di-). Prép. par cond. de l'acétylacétone avec la β -chlorodiéthylcétone. Propr., act. de la semicarbazide. Transf. en acétyléthylcyclohexénone, **3**, 421, 422 (*Blaise*, *Maire*).
- PROPIONYL- β -PROPIONIQUE (Ac.). Form. du nitrile par act. de CNH sur la vinyléthylcétone. Propr. de l'éth. et de l'ac., **3**, 285, 286 (*Maire*).
- PROPYLACÉTÉNYLCARBINOL (DI-ISO-). Prép. par cond. du formate d'éthyle avec le bromure d'isopropylacétyle-Mg. Propr., **4**, 1544 (*Kalinine*).
- PROPYLACÉTÉNYLCARBINOL (MÉTHYL-ISO-). Form. du dér. ω -trichloré par cond. du chloral avec le bromure d'isopropylacétyle-Mg. Propr., acétate, **4**, 1543 (*Kalinine*).
- PROPYLACÉTYLÈNE-CARBONIQUE (ISO-). (Ac.). Prép. propr., **4**, 1544 (*Kalinine*).
- PROPYLAMINE. Cond. avec la vinyléthylcétone, **3**, 549 (*Blaise*, *Maire*). — Transf. en isosulfocyanate de propyle, **3**, 643 (*Delépine*). — Campho-carbonate, **3**, 1052 (*Minguin*). — Transf. en dipropylcyanamide par KCN et Br, **4**, 778 (*Mc Kee*). — Act. sur les sels de Cu, Ag, Pt, **4**, 856 (*Tchougacff*). — Prép. et propr. du sulfhydrate, **4**, 1404 (*Peters*). — Act. sur le réactif de Nessler, **4**, 1553 (*Charitchkoff*). — Act. sur div. dér. dibromés, **4**, 1553 (*Solonina*). — Réact. color. avec l'acétone et du nitroprussiate de Na, **4**, 1592 (*Charitchkoff*).
- PROPYLAMINE (ETHYL-). Act. sur le réact. de Nessler, **4**, 1553 (*Charitchkoff*).
- PROPYLAMINE (ISO-). Form. à part de la *p*-diazotoluène-acétoxime, **4**, 1055 (*Bresler*, *Friedmann*, *Main*).
- PROPYLAMINE (TRI-). Chal. d'add. à C^4H^4MgI , **4**, 463 (*Tcheliuzeff*). — Act. sur les sels de Cu, Ag, Pt, **4**, 856 (*Tchougacff*). — Prép. et propr., du sulfhydrate, **4**, 1404 (*Peters*).
- PROPYLAMMONIUM (TÉTRA-). Destinées dans l'organisme animal, **4**, 361 (*Hildebrandt*). — Heptahydrate de l'hydrate, **4**, 909 (*Crichton*).
- PROPYLCÉTONE (ETHYL-). Prép. du dér. β -chloré par cond. du chlorure de β -chloropropionyle avec l'iodure de Zn-propyle, propr., transf. en propylvinylcétone, **3**, 268, 270 (*Blaise*, *Maire*). — Semicarb. du dér. β -chloré, transf. en propylcarbamyldiazoline, **3**, 274, 275. — Act. de l'hydroxylamine sur le dér. β -chloré. Transf. en propyl- β -isoxazoline, **3**, 276. — Act. de la phénylhydra-zine sur le β -chloré. Transf. en propyl-3-phényl-1-pyrazoline, **3**, 278. — Act. de l'hydrazine sur le dér. β -chloré. Transf. en propyl-1-pyrazoline, **3**, 278 (*Maire*). — Cond. du dér. β -chloré avec l'aniline, **3**, 660, 670 (*Blaise*, *Maire*). — Cond. avec l'iodothiophène-Mg, **3**, 46 (*Thomas*).
- PROPYLCÉTONE (DI-). Prép. et propr. du diacétal, **4**, 1127 (*Reitter*, *Hess*). — Form. à part. de l'ac. butyrique par act. de CaC_2 , **4**, 1604 (*Hach*).
- PROPYLCÉTONE (DI-ISO-). Prép. des dér. hydroxylé, **3**, 476 (*Blaise*, *Herman*). — Cond. avec $1MgC \equiv CMgI$, **4**, 1204 (*Iotsitch*). — Act. de PCl_5 Propr. du dér. α -chloré, **4**, 120 (*Favorsky*).
- PROPYLCÉTONE (MÉTHYL-). Prép. du dér. α -chloré, **3**, 595 (*Korschun*). — Prép., transf. en carbinol, **4**, 221 (*Clarke*). — Act. de l'aniline, de la *p*-toluidine sur le dér. γ -bromé, **4**, 597, 598 (*Markwalder*). — Propr. de la comb. ammoniacale, **4**, 162 (*Thomas*).
- PROPYLCÉTONE (MÉTHYL-ISO-). Form. par oxyd. de l'alc. triméthyléthique, **4**, 775 (*Samce*).
- PROPYLCÉTONE (VINYL-). Prép., propr., **3**, 270, 271 (*Blaise*, *Maire*). — Act. de la phénylhydrazine, **3**, 277. — Act. de l'hydrazine, **3**, 278 (*Maire*).
- PROPYLCYANAMIDE (DI-). Prép. à part. de la propylamine, propr., transf. en méthylidipropylisourée, **4**, 77 (*Mc Kee*).
- PROPYLDITHIOCARBAMIQUE (Ac.). Prép. et propr. des sels de Na et Cu, **3**, 643, 649, 652 (*Delépine*).
- PROPYLE (Chlorure). Transf. catalyt. en propylène, **3**, 802, 808 (*Sanderens*). — Tens. de vap. et solub. dans l'eau, **4**, 396 (*Rex*). — Prép., **4**, 572 (*Dehn*, *Davis*); **4**, 114 (*Norris*).
- PROPYLE (Bromure). Tens. de vap. et solub. dans l'eau, **4**, 396 (*Rex*). — Prép., **4**, 1148 (*Norris*). — Act. sur le phosphite triéthyl., **4**, 1176 (*Arboussoff*).
- PROPYLE (Iodure). Ps. de f., **4**, 22 (*Guttmann*). — Tens. de vap. et solub. dans l'eau, **4**, 396 (*Rex*). — Act. de la chaleur seule ou en pres. de Zn ou Na, **4**, 981 (*Kaban*). — Prép., **4**, 1148 (*Norris*).
- PROPYLE (Phosphite). Prép. des di et triéthers, propr., **4**, 849. — Comb. avec $CuCl$, $CuBr$, CuI , propr., **4**, 973 (*Arboussoff*).
- PROPYLE (ISO-) (Bromure). Tens. de vap. et solub. dans l'eau, **4**, 396 (*Rex*). — Transf. réversible en bromure de propyle par la chaleur, **4**,

- 1040 (*Favorsky*). — Prép., 4, 1148 (*Norris*).
- PROPYLE (Iso-) (Chlorure). Tens. de vap. et solub. dans l'eau, 4, 396 (*Rex*). — Prép., 4, 1148 (*Norris*).
- PROPYLE (Iso-) (Iodure). P^t de f., 4, 299 (*Guttman*). — Tens. de vap. et solub. dans l'eau, 4, 396 (*Rex*). — Act. de la chaleur seule ou en prés. de Zn ou Na, 4, 981 (*Kahan*). — Prép., 4, 1148 (*Norris*).
- PROPYLE (Iso-) (Phosphite). Prép. et propr. du triéther, 4, 849. — Comb. avec CuCl, CuBr, CuI, 4, 973 (*Arbousof*).
- PROPYLE-ÉTHYLE (Oxyde). Chaleur d'add. à C²H⁷Mgl, 4, 463 (*Tchélinzef*).
- PROPYLE-ÉTHYLE (Iso-) (Oxyde). Form. du dér. ω-chloré par cond. de l'oxyde d'éthyle bichloré-α,β avec Zn-ICl³, 4, 1018 (*lotsctih*).
- PROPYLÈNE. Form. par catalyse du chlorure de propyle, 3, 802, 828 (*Senderens*). — Form. par catalyse de l'alc. isopropyl. par la braise, 3, 939 (*Lemoine*). — Add. de ClOH, 4, 100 (*Henry*). — Form. par act. de Mg sur le bromure de triméthylène, 4, 114 (*Zélinzky, Gutt*). — Relat. entre le coeff. de solub. et le frottement interne du solvant, 4, 114 (*Winkler*).
- PROPYLÈNE-DIAMINE. Sels diisosulfocya no-dipropylène-diamine-cobaltiques, 4, 95 (*Werner, Dawe*). — Form. du dér. dibenzoylé à part. de la méthylglyoxaline. Propr., 4, 578 (*Inouye*). — Sels dichloro-dipropylène-diamine-cobaltiques stéréoisom., 4, 894 (*Werner, Frœlich*). — Prép. et propr. du carbamate, 4, 1404 (*Peters*). — Propr. des comb. du dér. I avec Pt, Ni, Pd: 4, 1607 (*Tchougaef, Sokoloff*).
- PROPYLÈNE-IMINE (MÉTHYL-1.2.2.4-) (TÉTRA-). Form. à part. du méthylamino-4-bromo-2-isoheptane. Propr., chloraurate, picrate, iodométh., décomp. de l'ammonium quaternaire, 4, 658 (*Kohn*).
- PROPYLÈNE-IMINE (MÉTHYL-2.2.4-) (TRI-). Form. à part. de l'amino-3-bromo-2-isoheptane. Propr., chloraurate, picrate, dér. nitrosé, dithiocarbamate, iodométh., 4, 657 (*Kohn*).
- PROPYLGLYCOL-1.3. Cond. de la monochlorhydrine avec la pipéridine, 4, 509 (*Gabriel, Colman*).
- β-PROPYLHYDROXYLAMINE (DI-). Prép. par cond. du nitrite d'isopropyle avec C²H⁷Mgl. Propr., bromh., chlorh., act. de SO²NaH, 4, 1317 (*Bevad*).
- β-PROPYLHYDROXYLAMINE (DI-ISO-). Prép. par cond. de C²H¹¹.NO³ avec i-
- C²H⁷ZnI, propr., chlorh., réduct., 4, 1317 (*Bevad*).
- β-PROPYLHYDROXYLAMINE (ÉTHYL-). Form. par cond. de C²H⁷NO³ avec C²H⁷Mgl, 4, 1318 (*Bevad*).
- PROPYLIQUE (Alc.). Déshydrat. catalyt. en prés. d'argile, 3, 118 (*Bouveau*). — Déshydrat. catalyt. par Al²O³, 3, 201 (*Senderens*). — Cond. avec le benzylate de Na, 3, 408, 504, 851, 943 (*Senderens*). — Dédoubl. catalyt. en prés. de braise, 3, 851, 938 (*Lemoine*). — Rech. dans les spiritueux, 4, 59 (*Kreis*). — Comb. de MgBr² et Mgl² avec l'acétate; prép., propr., 4, 191 (*Menschutkin*). — P^t de f. de l'acétate, 4, 299 (*Guttman*). — Solub. dans CO² liq., 4, 398 (*Buchner*). — Conduct. des sol. dans HBr, 4, 469 (*Archibald*). — Act. sur le diméthyl-2.4-quinol en prés. de SO²H², 4, 682 (*Bamberger, Frei*). — Act. sur la tétrachloro-o-quinone, 4, 787 (*Jackson, Mc Laurin*). — Act. du dér. sodé sur PCI³, 4, 849 (*Arbousof*). — Form. du propionate par act. du propylate d'Al sur l'ald. propionique, 4, 1120 (*Tichtenko*). — Act. des hydracides, 4, 1148 (*Norris*). — Conduct. des sol. de div. sels dans les mél. avec H²O, les alc. méthyl. et éthyl., 4, 1289 (*Jones, Lindsay, Carroll*).
- (Amino-3-) (Alc.). Prép. et propr. du dér. n-diéthylé, benzoate, phényluréthane, 3, 376 (*Gault*).
- (Bromo-2-chloro-3-) (Alc.). Form. par fixat. de BrOH sur le chlorure d'allyle. Eth. nitriques, oxydat., 4, 100 (*Henry*).
- (Bromo-3-chloro-2-) (Alc.). Form. par fixat. de ClOH sur le bromure d'allyle, éth. nitriques, oxydat., 4, 100 (*Henry*).
- (Chloro-2-) (Alc.). Form. par add. de ClOH au propylène, 4, 100 (*Henry*).
- PROPYLIQUE (ACÉTYL-3-) (Alc.). Cond. avec CH³Mgl, 4, 478 (*Kovacevic*).
- PROPYLIQUE (Iso-) (Alc.). Form. par hydrogénat. catalyt. de la benzoyl-acétone, 3, 83 (*Sabatier, Mailhe*). — Déshydrat. catalyt. par Al²O³, 3, 201 (*Senderens*). — Form. par hydrogénat. catalyt. de l'éth. acétylacéti-quo, 3, 232 (*Sabatier, Mailhe*). — Dédoubl. catalyt. en prés. de braise, 3, 851, 939 (*Lemoine*). — Réact. color. avec l'ald. p-oxy-benzoïque, 3, 1042 (*Fleig*). — Form. par réduct. catalyt. sous pression de l'acétone, 4, 846 (*Ipatiew*). — Act. du dér. sodé sur PCI³, 4, 849 (*Arbousof*). — Act. des hydracides, 4, 1148 (*Norris*). — Form. par élec-

- trol. de l'acétone, 4, 1651 (*Tafel*).
 — — (Amino-) (Alc.). Phtalate ac., propr., chlorh., chloraurate, 4, 1502 (*Bartholdy*).
 — — (Chloro-) (Alc.). Form. par add. de ClOH au propylène, 4, 100 (*Henry*).
 — — (Chloro-1.1-) (Di-) (Alc.). Prép., propr., 4, 433 (*Wohl, Roth*).
 — — (Chloro-1.1.1-) (Tri-) (Alc.). Réduct., act. de C^H^3ONa , 4, 432 (*Wohl, Roth*).
 PROPYLSULFAMIQUE (Di-) (Ac.). Prép., propr., 4, 1317 (*Bevad*).
 PROPYLSULFURIQUE (Ac.). Applic. au fractionnement des terres yttriques, 4, 836 (*James*).
 PROTAMINES. Form. de la protamine du saumon, 4, 371 (*Weiss*).
 PROTÉIQUE (ALLOXY-) (Ac.). Non individualité, 4, 371 (*Liebermann*).
 PROTÉIQUES (DÉSAMIDO-). Hydrol., 4, 1581 (*Skraup*).
 PROTÉIQUES (MATIÈRES). Hydrol. par HF, 3, 187, 473, 612 (*Hugouenq, Morel*). — Mécanisme chimique de leur assimilation, 4, 44 (*Ignaki*). — Act. sur l'éth. acétylacétique, 4, 301 (*Pollak*). — Form. de coagulogènes par digest. pepsique, 4, 344 (*Lawrow*). — Alimentat. par des mat. protéiques profondément dédoublées, 4, 623 (*Abderhalden, Rona*). — Color. avec CH^3O et SO^3H^+ , 4, 879 (*Acree*). — Prés. des ac. protéiques dans le sang, 4, 1358 (*Brownisk*). — Changement de solub. des mat. protéiques du sang et du sérum, 4, 1372 (*Vandervelde*). — Fixat. de Cl à l'état de groupements chloraminés, 4, 1465 (*Cross, Bevan, Briggs*). — Act. des diastases de la muqueuse stomacale et du suc pancréatique sur les protéiques végétaux, 4, 1572 (*Stutzer, Merres*).
 PROTOCATÉCHIQUE (Ac.). Form. du carbonate de l'éth. à part. de l'éth. dichloropipéronylique. Propr., 3, 509 (*Delange*).
 PROTOCATÉCHIQUE (Ald.). Cond. avec $MgIC^H^4$, 3, 307 (*Béhal, Tiffeneau*). — Prép. du carbonate, act. de PCl^4 , 3, 511 (*Delange*). — Réact. color. avec l'huile de sésame et HCl, 3, 989. — Réact. color. avec div. phénols et comp. cycliques, 3, 1038 (*Fleig*). — Cond. du carbonate avec l'ac. malonique, 4, 1410 (*Pauly, Neukam*).
 PROTOCÉTRARIQUE (FUMARO-) (Ac.). Prés. dans div. lichens, 4, 1098 (*Zopf*).
 PRULAURASINE. Hydrol. en ac. phénylglycolique inact. et glucose, 3, 222 (*Bourquelot, Hérissé*).
 PRUNE. Cond. avec l'aniline et avec div. amines, 4, 594. — Conseil à l'anilide. Synth., propr., hydroxy, 4, 1155 (*Grandmougin, Bodme*).
 PRUSSIQUE (NITRO-) (Ac.). Réact. color. du sel de K avec l'indol, 3, 72 (*Denigès*).
 PSEUDOCUMÈNE (FLUORO-). Chal. & combust. et de form., 3, 106 (*Swarts*).
 PSEUDOCUMÈNE (ETHYL-4-). Form. propr. du dér. β -dichloré, 4, 1073 (*Auwers, Kochritz*).
 PSEUDOCUMÈNE (ISOPROPÉNYL-4-). Prép. et propr. du dér. β -chloré oxydat., 4, 1075, 1076 (*Auwers, Kochritz*).
 PSEUDOCUMÈNE (ISOPROPYL-4-). Prép. et propr. du dér. β -dichloré, 4, 1075. — Prép. et propr., 4, 1076 (*Auwers, Kochritz*).
 PSEUDOCUMÈNE-CARBONIQUE (Ac.). Form. à part. de la dicyanodihydrocarbone, 4, 171 (*Lapworth, Wechsler*).
 PSEUDOCUMIDINE. Chal. de neutralisat. par l'ac. picrique en sol. benzenique. Picrate, 3, 1023 (*Vignon, Evieux*). — Cond. avec CH^3I^2 et les naphthols, 4, 458 (*Senier, Austin*). — Cond. avec le dibromopentane-1.5, 4, 1218 (*Scholtz, Wassermann*).
 PSEUDOCUMYLAMINO-PENTANE (DI-2-3-). Form. par cond. de la pseudocumidine avec le dibromopentane-1.5. Propr., 4, 1218 (*Scholtz, Wassermann*).
 PSEUDOCUMYLÉTONE-4 (DI-). Prép. semicarb., 4, 1076 (*Auwers, Kochritz*).
 PSEUDOCUMYL-MÉTHANE (DI-). Form. du dér. dihydroxylé-4.4' à part. de l'alc. o-oxyisodurylique. Propr., dér. diacétylé, 4, 1057 (*Zincke, Horst*).
 PSYLLIQUE (Ac.). Sels de Na, Ba, Ag, 4, 1313 (*Sundwick*).
 PSYLLIQUE (Alc.). Prés. dans la cire des bourdons, 4, 1343 (*Sundwick*).
 PTYALINE. Prés. dans les salives pures, 3, 742 (*Mestrezal*).
 PULÉGONE. Prés. dans l'essence d'américan penny royal, 4, 175 (*Barrowcliff*). — Act. des éth. nitreux en prés. de C^H^3ONa , 4, 1005 (*Clarke, Lapworth, Wechsler*).
 PULÉGONE (Iso-). Act. des éth. nitreux en prés. de C^H^3ONa , 4, 1005 (*Clarke, Lapworth, Wechsler*).
 PURINES. Infl. des reufs sur l'éliminat. des purines urinaires, 3, 45 (*Fauvel*).
 PURIQUES (BASES). Transf. en bases pyrimidiques, 4, 1346 (*Steudel*).
 PURONE. Transf. en isopurone, 4, 249 (*Tafel, Hausmann*).
 PURONE (Iso-). Form. à part. de la purone et par réduct. de l'ac.

- urique. Act. de Br. constit., 4, 240 241 (*Tafel, Hausemann*).
- PURPURINE. Prép. et propr. de l'éth. méthyl.-2, 4, 703 (*Graebe, Bernhard*).
- PURPURINE (ANTHRA-). Propr., triacétate, prép. et propr. des éth. diméthyl.-2.7 et triméthyl.-4, 703 (*Graebe, Bernhard*).
- PURPURINE (FLAVO-). Méthylat., éth. diméthyl., propr.; prép. de l'éth. triméthyl. à part. de la diméthoxyanthrone, 4, 702 (*Graebe, Thode*).
- PURPURIQUE (Ac.). Constit., 4, 1569 (*Smith*).
- PURPURIXANTHINE. Prép. à part. de la purpurine, propr., éth. mono et diméthyl., 4, 704 (*Graebe, Bernhard*).
- PUTRESCINE. Ident. avec la tétraméthylène-diamine, 4, 1315 (*Ackermann*). — Non ident. avec la tétraméthylène-diamine, 4, 1331, 1332 (*Willstaetter, Heubner*).
- PUTRIDINE. Form. dans la putréfact. du tissu pancréatique, 4, 1313 (*Ackermann*).
- PUTRINE. Form. dans la putréfact. du tissu pancréatique, 4, 1350 (*Ackermann*).
- PYOCYANASE. Composit., 4, 1598 (*Flury*).
- PYRAMIDON (Iso-). Prép., propr., 4, 1090 (*Wrede*).
- PYRANOL (NAPHITO-) (Di-). Cond. avec l'ac. malonique, l'éth. acétylacétique, 3, 1076, 1077 (*Fosse*).
- PYRAZINE. Form. à part. de l'ac. dicarbonique-2.3, 4, 1013 (*Gabriel, Sonn*).
- (Amino-). Prép. à part. de l'ac. aminopyrazine-carbonique, propr., sels, 4, 1014 (*Gabriel, Sonn*).
- PYRAZINE (BENZOYL-3.5-DIMÉTHYL-2.6-) (Di-). Prép., propr., dioxime, 4, 917 (*Sonn*).
- PYRAZINE (BENZYL-3.5-DIMÉTHYL-2.6-) (Di-). Form. à part. de l' α -amino-benzylacétone. Propr., picrate, chloroplat., chloraurate, oxydat., 4, 917, (*Sonn*).
- PYRAZINE (BUTYL-2.5-) (Di-). Form. du dér. di-tétrahydroxylé, à part. de la glucosamine. Destinée dans l'organisme, 4, 1327, 1328 (*Stolte*).
- PYRAZINE-CARBONIQUE (Ac.). Prép. à part. de l'ac. carb.-2.3, pt. de f. Prép. et propr. du dér. aminé-3, chloraurate, chloroplat., transf. en aminopyrazine, 4, 1014 (*Gabriel, Sonn*).
- PYRAZINE-CARBONIQUE-3 (MÉTHYL-5.6-) (Di-) (Ac.). Prép. à part. de l'ac. carb.-2.3. Propr., sels de Cu, 4, 1014 (*Gabriel, Sonn*).
- PYRAZINE-DICARBONIQUE-2.3 (Ac.). Prép. à part. de la quinoxaline. Propr., sels, anhy., éth., amide, imide; transf. en pyrazine et aminopyrazine, 4, 1013, 1014 (*Gabriel, Sonn*).
- PYRAZINE-DICARBONIQUE-2.5 (Ac.). Prés. dans l'urine à la suite d'ingestion de lévulose, glycolle, lévulosamine, 4, 367 (*Spiro*). — Form. à part. de la glucosamine. Destinée dans l'organisme, 4, 1328 (*Stolte*).
- PYRAZINE-DICARBONIQUE-2.3 (MÉTHYL-5.6) (Di-) (Ac.). Prép. à part. de la diméthyl-2.3-quinoxaline. Propr., 4, 1014 (*Gabriel, Sonn*).
- PYRAZOL (ANTIPYRINO-4-PHÉNYL-1-MÉTHYL-3-). Prép., propr. et dér. des dér. méthylthio-5, méthylanilino-5, acétylanilo-5 et amino-5, 4, 1093, 1094 (*Michaelis, Rademacher, Schmiedekampf*).
- PYRAZOL (BENZYL-4-PHÉNYL-1-MÉTHYL-3-). Prép., propr., 4, 1092 (*Stærmer, Martinsen*).
- PYRAZOL (Bis-4-) (PHÉNYL-1.3-) (Di-). Prép., propr., 4, 1092 (*Stærmer, Martinsen*).
- (PHÉNYL-1.1'-DIMÉTHYL-3.3') (Di-). Prép. et propr. du dér. dichloré-5.5', iodométh., chlorométh., 4, 1094. — Prép. et propr. des dér. bisméthylanilino-5.5', bis-anilino-5.5', bis-imino-5.5' et bis-amino-5.5', 4, 1095 (*Michaelis, Rademacher, Schmiedekampf*).
- (PHÉNYL-1-MÉTHYL-3-). Prép., propr., dér., 4, 1092 (*Stærmer, Martinsen*).
- PYRAZOL (MÉTHYL-3.5-) (Di-). Cond. du dér. nitrosé-4 avec le nitrile *p*-nitro-phénylacétique, le dinitro-3.6-toluène, etc. Prép. et propr. des dér. α -cyano-*p*-nitro-benzylidénique, dinitro-2.4-benzylidénique et α -cyano-*m*-nitrobenzylidénique du dér. amine-4, 4, 599, 600 (*Sachs, Asleben*).
- PYRAZOL (β - β -NAPHTYLÈNE-DI-1.1'-) (MÉTHYL-3.5.3'.5') (TÉTRA-). Form. par cond. de la naphylène-dihydrazine-2.3 avec l'acétylacétone; propr., picrate, chlorh., diiodométh., 4, 1224 (*Franzen*).
- (PHÉNYL-5.5'-DIMÉTHYL-3.3') (Di-). Form. par cond. de la benzoyl-acétone avec la naphylènedihydrazine-2.3. Propr., picrate, chlorh., 4, 1224 (*Franzen*).
- PYRAZOL (PHENANTHRAZINO-4.5-PHÉNYL-1-MÉTHYL-3-) Prép., propr., 4, 1096 (*Michaelis, Klopstock*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-1-). Prép., propr., chloroplat., chloraurate, 4, 1091 (*Stærmer, Martinsen*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-3-). Prép. et propr. des dér. chloré-5, dichloré-4.5, bromé-4-chloré-5, nitro-chloré-5 et

- nitro-bromé-4-chloré-5, 4, 1086 (*Rassmann*).
- — (BENZÈNE-AZO-4). Prép., propr. du dér. chloré-5, 4, 1086 (*Rassmann*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-1.5-) (DI-). Propr. du dér. *p*-bromé-nitrosé-4, 4, 601 (*Sachs, Asleben*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-4-) 3. Form. par act. de PBr_3 sur la phényl-1-triméthyl-3.4.4-pyrazolone-5. Propr., picrate, chloraurate, iodométh., 4, 1091. — Form. à part. de la phényl-1-diméthyl-3.5-bis-4-pyrazolone, 4, 1092 (*Stærmer, Martinsen*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-3.5-). Prép. du dér. *p*-bromé-nitrosé-4 par cond. de la *p*-bromophénylhydrazine avec l'isonitrosoacétylacétone ; propr., cond. avec le cyanure de *p*-nitrobenzyle, propr. du dér. α -cyano-*p*-nitrobenzylidénique du dér. aminé-4, 4, 600 (*Sachs, Asleben*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-4.5-). Propr. des dér. chloré-3 et iodé-3, iodométhylate de ce dernier. Prép. et propr. du dér. méthylthio-3, 4, 720 (*Michaelis, Drews*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-3-DIMÉTHYL-1.2-). Prép., propr. et dér. div. du dér. oxy-2.5 (isoantipyrine), 4, 1087, 1088 (*Dorn*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-1-ÉTHYL-4-MÉTHYL-3-). Form. par réduct. de la pyrazoline corresp. par PBr_3 . Propr., chloraurate, picrate, 4, 1091. — Form. par réduct. de la phényl-1-éthyl-4-méthyl-3-bis-4-pyrazolone, 4, 1092 (*Stærmer, Martinsen*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-1-ÉTHYL-4-MÉTHYL-5-). Prép. et propr. des dér. chloré-3 et iodé-3, iodométh. du dernier, 4, 720. — Propr. du dér. méthylthio-3, 4, 721 (*Michaelis, Drews*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-1-MÉTHYL-5-). Prép. propr., sels des dér. chloré-5, dichloré-4.5, bromé-4-chloré-5, iodé-4-chloré-5, 4, 1087 (*Dorn*). — Prép., propr. et dér. des dér. diaminé-4.5, aziminé-4.5, aminé-4-pipéridé-5, 4, 1096 (*Michaelis, Klopstock*).
- — (BENZÈNE-AZO-4). Prép., propr. et dér. des dér. aminé-5, éthylaminé-5, diéthylaminé-5, pipéridé-5, 4, 1095 (*Michaelis, Klopstock*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-1-MÉTHYL-5-). Prép. à part. de la pyrazolone-4 corresp. ; propr., dér., oxydat., 4, 599 (*Stærmer*). — Prép., propr., chloroplat., picrate, 4, 1091 (*Stærmer, Martinsen*).
- — (BENZÈNE-AZO-4). Prép., propr., chlorh., 4, 720 (*Michaelis, Kotelmann*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-3-MÉTHYL-1-). Prép. et propr. du dér. chloré-5, 4, 1085 (*Michaelis*). — Prép., propr., et dér. du dér. thiométhylé-5, 4, 1088 (*Dorn*). — Prép., propr. et dér. du dér. sélénométhylé-5, 4, 1089 (*vdor Hagen*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-5-MÉTHYL-1-). Prép. et propr. du dér. chloré-3, 4, 1085 (*Michaelis*). — Prép. et propr. du dér. chloré-3 ; iodométh., act. de KSH, 4, 1087 (*Dorn*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-5-MÉTHYL-3-). Prép. et propr. du dér. nitrosé-4, cond. avec le cyanure de *p*-nitrobenzyle ; propr. des dér. α -cyano-*p*-nitrobenzylidène-aminé-4 et dinitro-2.4-benzylidène-aminé-4, 4, 600 (*Sachs, Asleben*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-1.4-MÉTHYL-3-) (DI-). Prép. par réduct. de la pyrazolone corresp. par PBr_3 ; propr., chloraurate, 4, 1091 (*Stærmer, Martinsen*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-1.5-MÉTHYL-3-) (DI-). Propr. des dér. nitrosé-4 et α -cyano-*p*-nitrobenzylidène-aminé-4, 4, 600. — Propr. des dér. *p*-bromo- α -cyano-*p*-nitrobenzylidène-aminé-4 et *p*-nitrénitrosé-4 4, 601 (*Sachs, Asleben*).
- PYRAZOL (PHÉNYL-1-TRIMÉTHYL-3.4.4-). Form. à part. de la phényltriméthylpyrazolone par act. de PBr_3 , 4, 1091 (*Stærmer, Martinsen*).
- PYRAZOL (*p*-TOLYL-1-DIMÉTHYL 3.5-). Cond. du dér. nitrosé-4 avec le trinitro-2.4.6-toluène. Prép. et propr. du dér. trinitrobenzylidène-aminé-4, 4, 600 (*Sachs, Asleben*).
- PYRAZOL (*p*-TOLYL-1-MÉTHYL-5-) (BENZÈNE-AZO-4-). Prép., propr., chlorh., 4, 720 (*Michaelis, Kotelmann*).
- PYRAZOL-CARBONIQUE-3 (CAMPHO-4.5-). (Ac.). Form. par act. de la semicarbazide et de l'hydrazine sur l'ac. camphoroxalique. Propr., éth. éthyl., chlorh., 4, 806, 807 (*Tingle, Robinson*).
- — (PHÉNYL-1-) (Ac.). Form. par act. de la phénylhydrazine sur l'ac. camphoroxalique. Propr., dér. *p*-bromé-4, 808 (*Tingle, Robinson*).
- PYRAZOL-CARBONIQUE-1 (MÉTHYL-3.5-). (DI-) (Ac.). Cond. de l'amide nitrosée-4 avec le nitrile *p*-nitrophénylacétique. Propr. du dér. α -cyano-*p*-nitrobenzylidène-aminé-4, 4, 600 (*Sachs, Asleben*).
- PYRAZOL-CARBONIQUE-5 (PHÉNYL-1-) (Ac.). Prép. à part. du phényl-1-méthyl-5-pyrazol corresp. ; propr., 4, 599 (*Stærmer*). — Prép., propr., chloroplat., chloraurate, iodométh., iodéth., 4, 1091 (*Stærmer, Martinsen*).
- PYRAZOL-CARBONIQUE-1 (PHÉNYL-5-MÉTHYL-3-) (Ac.). Propr. du dér.

- α -cyano-*p*-nitrobenzylidène-aminé-4, 4, 601 (*Sachs, Asleben*).
- PYRAZOLIDONE-3.5. *p*-Tolylhydrazone, 4, 1515 (*Bulow, Weidlich*).
- PYRAZOLIDONE-3.5 (MÉTHYL-1.2-) (Di-). *p*-Tolylhydrazone, 4, 1515 (*Bulow, Weidlich*).
- PYRAZOLIDONE-5-CARBONIQUE-3 (PHÉNYL-1-MÉTHYL-3-) (Ac.). Form. de la phénylhydrazide par act. de la phénylhydrazine sur l'ac. citraconique; propr., act. de NO²H, 4, 253 (*Fichter, Fueg*).
- PYRAZOLIDONE-5-CARBONIQUE-3 (*p*-TOLYL-1-MÉTHYL-3-) (Ac.). Form. de la *p*-tolylhydrazide par act. de la *p*-tolylhydrazine sur l'ac. citraconique. Propr., 4, 254 (*Fichter, Fueg*).
- PYRAZOLINE (ETHYL-3-). Form. à part. de la vinyléthylcétone et de la β -chlorodiéthylcétone. Propr., picrate, phénylurée, 4, 278, 279, 280 (*Maire*).
- PYRAZOLINE (MÉTHYL-3-). Form. à part. de la vinylméthylcétone ou de la β -chloréthylméthylcétone. Propr., picrate, phénylurée, 3, 278, 279, (*Maire*).
- PYRAZOLINE (PHÉNYL-1-ÉTHYL-3-). Form. à part. de la vinyléthylcétone et de la β -chlorodiéthylcétone, 3, 277, 278 (*Maire*).
- PYRAZOLINE (PHÉNYL-1-MÉTHYL-3-). Prép. à part. de la méthyl- β -chloréthylcétone et de la vinylméthylcétone, 3, 277, 278 (*Maire*).
- PYRAZOLINE (PHÉNYL-1-PROPYL-3-). Form. à part. de la vinylpropylcétone et de la β -chloréthylpropylcétone, 3, 277, 278 (*Maire*).
- PYRAZOLINE (PROPYL-3-). Form. à part. de la vinylpropylcétone et de la β -chloréthylpropylcétone. Propr., picrate, phénylurée, 3, 280 (*Maire*).
- PYRAZOLINE-CARBONIQUE-1 (ETHYL-3-) (Ac.). Form. de l'amide à part. de la semi-carbazide de la β -chlorodiéthylcétone. Propr., picrate, 3, 275 (*Maire*).
- PYRAZOLINE-CARBONIQUE-1 (MÉTHYL-3-) (Ac.). Form. de l'amide à part. de la semicarbazone de la β -chloréthylméthylcétone. Propr., 3, 275 (*Maire*).
- PYRAZOLINE-CARBONIQUE-1 (PROPYL-3-) (Ac.). Form. de l'amide à part. de la semicarbazone de la β -chloréthylpropylcétone. Propr., 3, 275 (*Maire*).
- PYRAZOLONE. Réact. color. avec l'ald. *p*-diméthylaminobenzoïque, 3, 1042 (*Fleig*).
- PYRAZOLONE-5 (BENZÈNE-AZO-4-MÉTHYL-3-OXALYL-1-BIS-). Prép., propr., 4, 1517 (*Bulow*).
- PYRAZOLONE-5 (BENZYL-3-PHÉNYL-1-). Prép. et propr. du dér. cyané-3, 4, 998 (*Smith, Thorpe*).
- PYRAZOLONE-5 (BENZYL-3-PHÉNYL-1-ÉTHYL-4-). Prép. et propr. du dér. cyané-4, 4, 998 (*Smith, Thorpe*).
- PYRAZOLONE-5 (BIS-4-) (BENZYLIDÈNE-PHÉNYL-1-MÉTHYL-3-). Réduct. par PBr³, 4, 1092 (*Stærmer, Martinsen*).
- (PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-3.4-). Réduct. par PBr³, 4, 1092 (*Stærmer, Martinsen*).
- (PHÉNYL-1-ÉTHYL-4-MÉTHYL-3-). Réduct. par PBr³, 4, 1092 (*Stærmer, Martinsen*).
- (PHÉNYL-1-MÉTHYL-3-). Réduct. par PBr³, 4, 1091 (*Stærmer, Martinsen*).
- PYRAZOLONE-5 (CYCLOHEXYL-3-). Form. par cond. des éth. hexahydrobenzoylacétique avec l'hydrazine. Propr., 3, 961 (*Wahl, Meyer*).
- PYRAZOLONE-5 (CYCLOHEXYL-3-PHÉNYL-1-). Prép., propr., 3, 692 (*Wahl, Meyer*).
- PYRAZOLONE-5 (MÉTHYL-3-). Form. à part. du prod. de cond. de la dihydrazide oxalique avec l'éth. acétylacétique, 4, 1409 (*Bulow, Lobeck*).
- PYRAZOLONE-5 (3,3-NAPHTYLÈNE-DI-1.1-) (PHÉNYL-3.3-) (Di-). Form. par cond. de la naphtylène-dihydrazine-2.3 avec l'éth. benzoylacétique. Propr., dér. di-isotonosé, 4, 1224 (*Fraenzen*).
- PYRAZOLONE-5 (PHÉNYL-1-). Prép. et propr. des dér. oxy-3 et *p*-bromo-oxy-3, 4, 1013 (*Michaelis, Schenk*).
- PYRAZOLONE-5 (PHÉNYL-3-). Prép., propr., act. de POCl³, 4, 1086 (*Rassmann*).
- PYRAZOLONE-5 (PHÉNYL-1-DIÉTHYL-4 4-MÉTHYL-3-). Act. de P²S², 4, 550 (*Stærmer, Johannsen*).
- PYRAZOLONE-3 (PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-2.5-). Propr. du dér. diméthylaminé-4, iodométhylate, 4, 719 (*Michaelis*).
- PYRAZOLONE-3 (PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-4.5-). Prép., propr., cond. avec C⁶H⁵SO²Cl. Propr. de l'iodométhylate, du chlorométhylate, 4, 720 (*Michaelis, Drews*).
- PYRAZOLONE-5 (PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-2.3-). Prép. et propr. du dér. *p*-iodé, 4, 254 (*Fichter, Philipp*). — Prép. et propr. du dér. α -cyano-*p*-nitrobenzylidèneaminé-4, 4, 601 (*Sachs, Asleben*).
- PYRAZOLONE 5 (PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-4.4-). Prép. et propr. du dér. oxy-3, 4, 1013 (*Michaelis, Schenk*).
- PYRAZOLONE-3 (PHÉNYL-1-ÉTHYL-4-MÉTHYL-5-). Propr., comb. benzène-sulfonique; iodométh. et dér., 4, 721 (*Michaelis, Drews*).
- PYRAZOLONE-5 (PHÉNYL-1-ÉTHYL-4-MÉ-

- THYL-3). Réducl. par PBr^3 , 4, 1091 (*Størmer, Martinsen*).
- PYRAZOLONE-5 (PHÉNYL-1-FURFURYL-3). Prép. à part. de l'éth. pyromucylacétique. Propr., dér. acétylè, benzoylè, nitrosé, 4, 814 (*Torrey, Zanetti*).
- PYRAZOLONE-3 (PHÉNYL-1-MÉTHYL-4). Form. du dér. *p*-nitré et *p*-bromé par act. des *p*-nitro et *p*-bromophénylhydrazines sur les ac. citra et mésadibromométhylsucciniques. Propr., 4, 253 (*Fichter, Vortisch*).
- PYRAZOLONE-3 (PHÉNYL-1-MÉTHYL-5). Act. de PBr^3 , transf. en pyrazol, 4, 590 (*Størmer*). — Prép. et propr. de dér. div., 4, 718, 719 (*Michaelis, Kotelmann*).
- — (3-NAPHTOL-AZO-4-). Prép., propr., 4, 719 (*Michaelis, Kotelmann*).
- PYRAZOLONE-5 (PHÉNYL-1-MÉTHYL-3). Sel du dér. nitré, color., 4, 82 (*Hantzsch*). — Form. du dér. isonitrosé-4 à part. de l'ac. phényl-1-méthyl-3-pyrazolidone-5-carbonique-4, 4, 253 (*Fichter, Fucg*). — Propr. des dér. *p*-iodé et *o*-*p*-diiodé, 4, 254 (*Fichter, Philipp*). — Act. de P^3S^3 , 4, 550 (*Størmer, Johannsen*).
- — (BENZÈNE-AZO-4-). Prép. et propr. du dér. *p,p'*-dibromé, 4, 253 (*Fichter, Rudin*).
- PYRAZOLONE-5 (PHÉNYL-3-MÉTHYL-1-). Propr., act. de POCl^3 , de CH^3I , 4, 1085 (*Michaelis*). — Prép. à part. de la phényl-3-pyrazolone; propr., sels, dér. isonitrosé-4. Act. de POCl^3 , de CH^3I , 4, 1087 (*Dorn*). — Prép., propr., dér. div. du dér. aminé-4, oxydat., 4, 1089 (*Wrede*).
- — (BENZÈNE-AZO-4-). Prép., propr., dérivé chloré-5, 4, 1087 (*Dorn*).
- PYRAZOLONE (PHÉNYL-1,4-MÉTHYL-3-). (Di-). Réducl. par PBr^3 , 4, 1091 (*Størmer, Martinsen*).
- PYRAZOLONE-5 (PHÉNYL-1-TRIMÉTHYL-3,4,4-). Act. de P^3S^3 , 4, 550 (*Størmer, Johannsen*). — Réducl. par PBr^3 , 4, 1091 (*Størmer, Martinsen*).
- PYRAZOLONE (THIO-5-) (PHÉNYL-1-DIÉTHYL-4,4-MÉTHYL-3-). Prép., propr., 4, 550 (*Størmer, Johannsen*).
- — (PHÉNYL-1-MÉTHYL-3-). Prép., propr., 4, 550 (*Størmer, Johannsen*).
- — (PHÉNYL-1-TRIMÉTHYL-3,4,4-). Prép. par act. de P^3S^3 sur la pyrazolone corresp.; propr., iodométh., chloroplat., 4, 550 (*Størmer, Johannsen*).
- PYRAZOLONE-3 (p-TOLYL-1-MÉTHYL-4-). Form. par act. de la *p*-tolylhydrazine sur les ac. citra et mésadibromométhylsucciniques. Propr., 4, 253 (*Fichter, Vortisch*).
- PYRAZOLONE-3 (p-TOLYL-1-MÉTHYL-5-). Prép. et propr. des dér. nitrosé-4, nitré-4, diazo-4, aminé-4, 4, 719, 720 (*Michaelis, Kotelmann*).
- PYRAZOLONE (o-TOLYL-1-MÉTHYL-3-). Prép. et propr. du dér. *m*-iodé, dér. isonitrosé, 4, 254 (*Fichter, Philipp*).
- PYRAZOLONE-5-CARBONIQUE-3 (PHÉNYL-1-) (Ac.). Form. à part. de l'ac. dicarb.-3,4 corresp., 4, 906 (*Ruhemann*).
- PYRAZOLONE-5-DICARBONIQUE-3,4 (PHÉNYL-1-) (Ac.). Form. de l'éth. méthyl. par act. de la phénylhydrazine sur l'éth. dicarboxyconitque. Propr., phénylhydrazine, 4, 906 (*Ruhemann*).
- PYRAZOLONE-5-PYRAZOL (PHÉNYL-1,1-DIMÉTHYL-3,3') (Di-). Prép. et propr. du dér. chloré-5, iodométh., transf. en bis-antipyrine, 4, 1092 (*Michaelis, Rademacher, Schmiedkamp*).
- PYRÈNE. Colorat., constit., 4, 704 (*Goldschmidt*).
- PYRÈNE-QUINONE. Constit., 4, 704 (*Goldschmidt*).
- PYRIDAZONE-6-CARBONIQUE-3 (BENZÈNE-AZO-5-PHÉNYL-3-) (Ac.). Prép. de l'éth. à part. de la phénylhydrazone de l'éth. benzène-azo-3-glutaconique. Propr., 4, 1416 (*Henrich, Thomas*).
- PYRIDINE. Viscosité des mél. avec l'ac. acétique, l'ac. butyrique, 3, 243, 244 (*Tsakalotos*). — Act. sur As^3I^3 , 4, 86 (*Hewitt, Winmill*). — Sels de diméthylglyoximine-cobalt-dipyridine, 4, 98 (*Tchougaf*). — Comb. avec l'acétate de glucinium, 4, 203 (*Steinmetz*). — Niobates chlorés et bromés. Tantallates chlorés, 4, 220, 221 (*Weinland, Storz*). — Transf. du sel de l'an. oxymaléique en ac. oxymaléique et oxyfumarique, 4, 231, 232, 233 (*Wohl, Lips*). — Comb. avec le diméthylcétène, 4, 260 (*Staudinger, Klever*). — Form. à part. des méthylène-pyrrois, 4, 278 (*Pictet, Rilliet*). — Comb. du chlorh. avec FeCl^3 , 4, 282 (*Christensen*). — Azohydrates pyridiques de Zn, Ni, Co, 4, 295 (*Dennis, Isham*). — Form. par déc. de l'hippomélanine, 4, 364 (*v. Fuertl*). — C^o ébullioscopique, applic. à l'ébulliosc. de div. sels, 4, 401 (*Walden, Centnerszwer*). — Etude spectroscopique, constit., 4, 412 (*Baker, Baly*). — Infl. sur le pouv. rot. des ac. malique et tartrique, 4, 414 (*Grossmann, Wienecke*). — Act. sur MoOF^4 et MoO^4F^3 , 4, 429 (*Ruff, Eisner*). — Nitrophénates div., 4, 439 (*Hantzsch*). — Courbe de solub. des iodométh. de pyridine dans la pyridine et dans CH^3I , 4, 456 (*Stern*). — Chaleur de réact. avec

- C^2H^4MgI , 4, 463 (*Tschelinzeff*). — Act. de C^2H^4COCl et de l'hydrosulfite ou du sulfite de Na ou de SO^2 , 4, 586 (*Binz, Marx*). — Conduct. élect. des sol. de div. comp., 4, 646 (*Shinn*). — Sels hydroxo-aquodipyridine-diammine-cobaltiques et diaquodipyridinediamminocobaltiques, 4, 655 (*Werner*). — Prod. d'add. avec le pseudobromure de tétrachloro-p-crésol, propr., 4, 674 (*Zincke, Hunke*). — Prép. et constit. du chlorure pyridinochromique, 4, 763 (*Pfeiffer*). — Act. sur les sels de Cu, Ag, Pt, 4, 856 (*Tchougaef*). — Viscosité dans div. solvants, 4, 943 (*Dunstan, Thole, Hunt*). — Comb. avec les sels de cobalt et la dioxime du diacétyle, 4, 991 (*Tchougaef*). — Electrol. de LiCl en sol. pyridique, 4, 1111 (*Patten, Mott*). — Act. sur la β -naphtylamide et la benzylamide o-phthaliques, 4, 1138, 1139 (*Tingle, Lovelace*). — Chromates pyridiques de Cu, Ni, Co, Zn, Ag, Hg, Ur, 4, 1184 (*Briggs*). — Sels hydroxypyridine-chromiques, 4, 1185 (*Pfeiffer*). — Comb. avec le nitrate d'Ag, 4, 1327 (*Kahlenberg, Brewer*). — Act. de l'ozone, 4, 1385 (*Molinari*). — Infl. sur les propr. de la levûre, 4, 1529 (*Pringsheim*).
- (*Méthoxy-2*). Form. à part. de l'ac. méthoxy-6-nicotique, 4, 31 (*Meyer*).
- PYRIDINE (*BENZOYL-2*). Comb. d'une des oximes avec $PdCl^4$, $FeSO^4$, $PICl^4$, $NICl^4$ ammon., 4, 944 (*Tchougaef*). — Comb. avec C^2H^4MgI , 4, 944 (*Tchitchibabino*).
- PYRIDINE (*BUTÉNYL-2*). Prép. à part. de l' α -picolyléthylalkine, propr. sels, isom., 4, 512, 513 (*Lœffler, Plöcker*).
- PYRIDINE (*BUTYL-2*). Prép. à part. de l' α -picolyléthylalkine. Propr. sels, dér. β -bromé, hydrogénat., 4, 512, 513. — Transf. du dér. β -iodé en iodure de pyridinium, 4, 511 (*Lœffler, Plöcker*).
- PYRIDINE (*ETHYL-2*). Prép. à part. de l' α -picolylalkine, cond. avec CH^3O , 4, 514 (*Lœffler, Grosse*).
- PYRIDINE (*ETHYL-3*). Réduct., 4, 1339 (*Kœnigs*).
- PYRIDINE (*HYDRO-*) (*TÉTRA-*) (*ETHYL-3*). Prép., propr., dibromure, sels, dér. nitrosé-4, 4, 1240 (*Kœnigs*).
- — — (*ETHYL-3-MÉTHYL-6*). Réduct. par HI et P rouge. Propr. et dér. du bromure, β -naphtalène-sulfamide, 4, 1241 (*Kœnigs*).
- — — (*MÉTHYL-2.4.6*) (*TRI*). Form. par hydrogénat. de la triméthylpyridine. Bromb., nitrosamine, 4, 1241 (*Kœnigs*).
- PYRIDINE (*ISOBUTYL-tert.-2*). Prép. du dér. β , β' -dihydroxylé par cond. de CH^3O avec l'éthylpyridine. Propr., act. de HI. Propr. du dér. β -oxy- β' -iodé, 4, 514, 515 (*Lœffler, Grosse*).
- PYRIDINE (*ISOBUTYL-2-DIISOPROPYL-3*). Prép. par cond. de l'ald. isovalérique avec NH^3 . Propr., picrate, chlorh.; hydrogénat.; oxydat.; ident. avec la valérytharine, 4, 184 (*Tchitchibabino*).
- PYRIDINE (*ISOPROPÉNYL-2*). Prép. à part. de la β -oxyisopropylpyridine, propr., réduct., 4, 514 (*Lœffler, Grosse*).
- PYRIDINE (*ISOPROPYL-2*). Form. du dér. β -hydroxylé par cond. de CH^3O avec l'éthyl-pyridine. Hydrogénat., dér. β -iodé, propr., transf. en iodure de pyridinium, 4, 514, 515 (*Lœffler, Grosse*).
- PYRIDINE (*MÉTHYL-*). Extract. de l'urine, 4, 332 (*Kutscher*).
- — Voy. *PICOLINE*.
- PYRIDINE (*MÉTHYL-2.6*) (*DI*). Et. spectroscopique, constit., 4, 412 (*Baker, Baly*). — Cond. avec les ald. o et p-nitrobenzoïques, 4, 507 (*Ahrens, Luther*). — Viscosité en sol. alcool., 4, 943 (*Dunstan, Thole, Hunt*). — Act. de KOH sur l'iodométhylate phénylaminé-4. Prép. et propr. du dér. phénylméthylaminé-4, iodométhylate, 4, 1082, 1083 (*Michaelis, Hillmann*).
- PYRIDINE (*MÉTHYL-2.4.6*) (*TRI*). C^2 aminolytique en sol. dans l'aniline ou dans la p-toluidine, 4, 644 (*Goldschmidt*). — Tens. de vap. des mél. avec l'eau, 4, 1025 (*Lattey*).
- Réduct., 4, 1239, 1241 (*Kœnigs*).
- PYRIDINE (*PHÉNYL-*) (*TRI*). Form. à part. de la monazo-acétophénone-ammoniaque, 4, 1620 (*Thomae*).
- PYRIDINE (*PROPYL-2*). Prép. à part. de la méthylpicolylalkine, réduct., 4, 1246 (*Ladenburg*).
- PYRIDINE (*PROPYL-2-DIÉTHYL-3.5*). Form. par cond. de l'ald. butyrique avec NH^3 . Propr., chloroplat., oxydat., 4, 183, 185 (*Tchitchibabino*).
- PYRIDINE (*p-TOLYLMÉTHYL-*) (*DI*). Form. à part. de la méthyl-p-tolylcétone; propr., chlorh., chloroplat., chloraurate, picrate, 4, 1620 (*Thomae*).
- PYRIDINE (*VINYL-2*). Prép. à part. de l' α -picolylalkine, réduct., 4, 514 (*Lœffler, Grosse*).
- PYRIDINE-CARBONIQUE-2 (*Ac.*). Vit. d'éthérificat., 4, 79 (*Kailan*).
- PYRIDINE-CARBONIQUE-3 (*Ac.*). Vit. d'éthérificat., 4, 79 (*Kailan*).
- (*Chloro-6*) (*Ac.*). Transf. en dér. méthoxy-6, 4, 31 (*Meyer*).

- (*Méthoxy-6*) (Ac.). Prép., propr., act. de la chaleur, 4, 31. — Prép. et propr. de l'éth. méthyl., act. de la chaleur, 4, 32 (*Meyer*).
- PYRIDINE-CARBONIQUE-4 (Ac.). Vit. d'éthérifcat., 4, 79 (*Kailan*).
- PYRIDINE-DICARBONIQUE-2.3 (Ac.). Conduct. électr. des éth. acides. Éthérifcat., 4, 76 (*Kirpal*).
- PYRIDINE-DICARBONIQUE-3.4 (Ac.). Conduct. électr. des éth. acides; éthérifcat., 4, 77 (*Kirpal*).
- PYRIDINE-TRICARBONIQUE-2.4.5 (Ac.). Form. par oxydat. de la propyl-2-diéthyl-3.5-pyridine, 4, 185 (*Tchitchibabine*).
- PYRIDINIUM (BENZYL-). Prép. et propr. du bromure tétrachloré-2.3.5.6-hydroxylé-4'; periodure, chloroplat., transf. en octochlorodioxy diphenylméthane, 4, 674 (*Zincke, Hunke*).
- PYRIDINIUM (MÉTHYL-) (MÉTHYL-2.6-) (Di-). Prép., propr. et dér. de l'hydrate phénylaminé-4, de l'hydrate phénylméthylaminé-4, 4, 1082, 1083 (*Michaelis, Hillmann*).
- PYRIDINIUM (PHÉNYL-). Cond. du dér. dinitré avec div. leucodér. du triphénylméthane, 4, 924, 925 (*Reitzenstein, Schwerdtl*).
- PYRIDONE-2. Constit., 4, 412 (*Baker, Baly*).
- PYRIDONE-3. Constit., 4, 412 (*Baker, Baly*).
- PYRIDYLAMMONIUM (STYRYL-). Prép., propr., chlorure, chloroplat., chloraurate, 4, 1645 (*Emde*).
- PYRIDYL-3-CARBINOL (PHÉNYL-) (Di-). Form. par cond. de la benzoyl-3-pyridine avec C^6H^5MgBr . Propr., chlorh., picrate, chloroplat., réact. colorée, 4, 944 (*Tchitchibabine*).
- PYRINE (ANILO-2-) (BENZYL-). Prép., propr., dér., 4, 1329 (*Michaelis, Mielecke*).
- (Bis-4-). Prép., propr., dér., 4, 1094 (*Michaelis, Rademacher, Schmiedkampff*).
- (ETHYL-). Prép., propr., dér., 4, 1329 (*Michaelis, Mielecke*).
- (PROPYL-). Prép., propr., dér., 4, 1329 (*Michaelis, Mielecke*).
- PYRINE (ANTI-ANILO-). Prép., propr., dér., 4, 1093 (*Michaelis, Rademacher, Schmiedkampff*).
- PYRINE (ANTI-PSEUDOANILO-). Prép., propr., chloroplat., 4, 1093 (*Michaelis, Rademacher, Schmiedkampff*).
- PYRINE (ANTI-PSEUDOTHIO-). Prép., propr., 4, 1093 (*Michaelis, Rademacher, Schmiedkampff*).
- PYRINE (ANTI-THIO-). Prép., propr., dér., 4, 1093 (*Michaelis, Rademacher, Schmiedkampff*).
- PYRINE (IMINO-) (PSEUDO-ANILINO-2-). Prép., propr., dér., 4, 1095 (*Michaelis, Klopstock*).
- PYRINE (PSEUDO-ANILO-). Prép. et propr. du dér. nitrosé-4. Chlorh., 4, 1329 (*Michaelis, Mielecke*).
- (BENZYL-). Prép., propr., dér., 4, 1329 (*Michaelis, Mielecke*).
- (ETHYL-). Prép., propr., 4, 1329 (*Michaelis, Mielecke*).
- (PROPYL-). Prép., propr., 4, 1329 (*Michaelis, Mielecke*).
- PYRINE (PSEUDOIMINO-). Prép., propr., dér. nitrosé, 4, 1329 (*Michaelis, Mielecke*).
- PYRINE (PSEUDOTHIO-) (Bis-4-). Prép., propr., dér., 4, 1094 (*Michaelis, Rademacher, Schmiedkampff*).
- PYRINE (SÉLÉNO-) (Iso-). Prép., propr., dér., 4, 1088 (*v. der Hagen*).
- (PSEUDO-ISO-). Prép., propr., dér., 4, 1089 (*v. der Hagen*).
- PYRINE (THIO-) (Bis-4-). Prép., propr., dér., 4, 1094 (*Michaelis, Rademacher, Schmiedkampff*).
- (ETHYL-). Prép., propr., iodo-méth., 4, 721 (*Michaelis, Drews*).
- (ISO-). Prép., propr., dér. div., 4, 1083 (*Dorn*).
- (MÉTHYL-). Prép., propr., iodo-méth., 4, 720 (*Michaelis, Drews*).
- (PSEUDOISO-). Prép., propr., dér., 4, 1088 (*Dorn*).
- PYRIMIDINE (AMINO-2-). Prép. et propr. du dér. n-phénylé; chlorh., chloroplat., 4, 822 (*Johnson, Heyl*).
- (Amino-6-bromo-5-oxy-2-). Prép., 4, 818 (*Johnson, Johns, Weyl*).
- (Amino-chloro-6-). Prép. et propr. du dér. n-phénylé, 4, 822 (*Johnson, Heyl*).
- (Amino-2-chloro-6-éthoxy-5-). Propr., 4, 822 (*Johnson, Heyl*).
- (Amino-2-éthoxy-5-). Propr. du dér. n-phénylé, 4, 822 (*Johnson, Heyl*).
- (Amino-2.6-éthoxy-5-) (Di-). Prép. et propr. du dér. n-phénylé-2, 4, 822 (*Johnson, Heyl*).
- (Amino-6-éthoxy-5-éthylthio-2-). Propr. de div. dér. n-aryles par cond. des bases arom. avec la chloro-6-éthoxy-5-éthylthio-2-pyrimidine. Propr., chlorh., 4, 817 (*Johnson, Mc Collum*).
- (Amino-2-éthoxy-5-oxy-6-). Propr. du dér. n-phénylé, 4, 822 (*Johnson, Heyl*).
- (Amino-6-éthylthio-2-). Transf. en nitro-5 oxy-2 amino-6 pyrimidine, 4, 818. — Prép. de div. dér. n-aryles par cond. des bases arom. avec la chloro-6-éthylthio-3-pyrimidine. Propr., chlorh., 4, 818, 819 (*Johnson, Johns, Heyl*).
- (Amino-2-méthoxy-6-). Prép. et

- propr. du dér. *n*-phénylé, 4, 821 (Johnson, Heyl).
 — (Amino-6-méthylthio-2-nitroso-5-oxy-4-). Prép., propr., réduct., 4, 818 (Johnson, Johns, Heyl).
 — (Amino-5.6-méthylthio-2-oxy-4-). (Di-). Prép., propr., 4, 818 (Johnson, Johns, Heyl).
 — (Amino-6-nitro-5-oxy-2-). Prép., chlorh., dér. acétylé, diacétylé, phénylurée corresp., réduct., 4, 818 (Johnson, Johns, Heyl).
 — (Amino-2-oxy-6-). Act. de CH^1 sur le dér. *n*-phénylé. Propr. du dér. *n*-méthylé, 4, 821, 822 (Johnson, Heyl).
 — (Amino-6-oxy-2-). Voy. CYTOSINE.
 — (Amino-5.6-oxy-2-). (Di-). Prép. à part. du dér. nitré-5. Propr.; picrate, dér. mercurique, 4, 818 (Johnson, Johns, Heyl).
 — (Chloro-6-éthoxy-5-éthylthio-2-). Act. de KCNS, de KSH, 4, 816. — Cond. avec div. bases arom., 4, 817 (Johnson, Mc Collum).
 — (Chloro-6-éthylthio-2-). Cond. avec div. bases arom., 4, 818 (Johnson, Johns, Heyl).
 — (Cyanamino-6-éthoxy-5-éthylthio-2-). Prép., propr., 4, 817 (Johnson, Mc Collum).
 — (Éthoxy-5-éthylthio-2-). Transf. en éthoxy-5-dioxy-2.6, 4, 817 (Johnson, Mc Collum).
 — (Éthoxy-5.6-éthylthio-2-). (Di-). Propr. du chlorh., 4, 822 (Johnson, Heyl).
 — (Éthoxy-5-éthylthio-2-isosulfociano-6-). Prép., propr., thiourée corresp.; cond. avec div. alc. et amines, 4, 816 (Johnson, Mc Collum).
 — (Éthoxy-5-éthylthio-2-sulfociano-6-). Prép., propr., act. des ac. thioacétique et thiobenzoïque, 4, 816 (Johnson, Mc Collum).
 — (Éthoxy-5-dioxy-2.6-). Prép. à part. du dér. éthylthio-2-éthoxylé-5, 4, 817 (Johnson, Mc Collum).
 — (Éthylthio-2-phénoxy-5-). Prép., propr., 4, 821 (Johnson, Heyl).
 — (Oxy-2.6-). (Di-). Voy. URACILE.
 PYRIMIDINE (MÉTHYL-1-). Prép. du dér. éthylthio-2-oxy-6 par cond. de l'éth. formylacétique avec l'éthylméthyl- ψ -thiourée. Propr., transf. en méthyl-1-uracile, 4, 820. — Prép. du dér. anilidé-2-oxy-6. Propr., 4, 821 (Johnson, Heyl).
 PYRIMIDINE (MÉTHYL-3-). Prép. des dér. amino-4-dioxy-2.6, imino-4-isonitroso-5-oxy-6-thio-2, diamino-4.5-oxy-6-thio-2, transf. en méthyl-3-hypoxanthine, 4, 1651 (Traube, Winter).
 PYRIMIDINE (MÉTHYL-1.4) (Di-). Prép. du dér. éthylthio-2-oxy-6, transf. en diméthyl-1.4-uracile, 4, 821 (Johnson, Heyl).
 PYRIMIDINE (MÉTHYL-4.6-) (Di-). Form. du dér. oxy-2 par cond. de l'urée avec l'acétylacétone. Propr., sel de K, nitrate, dér. uréiné, 3, 1053, 1054 (de Haan).
 PYRIMIDINE (MÉTHYL-4.5.6-) (Tri-). Form. du dér. oxy-2 par cond. de l'urée avec la méthylacétylacétone. Propr., dér. uréiné, 3, 1054 (de Haan).
 PYRIMIDINE (THIO-6-) (Éthoxy-5-éthylthio-2-). Prép., propr., 4, 816 (Johnson, Mc Collum).
 PYRIMIDINE-ACÉTIQUE-5 (Ac.). Prép. et propr. des dér. oxy-6-éthylthio-2, chloro-6-éthylthio-2, amino-2-oxy-6, transf. en ac. thymine-carbonique-5, 4, 1158 (Wheeler, Speh).
 PYRIMIDINE-ACÉTIQUE-5 (MÉTHYL-4-) (Ac.). Prép. et propr. des dér. méthylthio-2-oxy-6, éthylthio-2-oxy-6, amino-2-oxy-6, chloro-2-oxy-6, amino-6-éthylthio-2, diamino-2.6. Transf. en ac. méthyl-4-uracile-acétique-5, 4, 1159 (Wheeler, Heyl).
 PYRIMIDINE-CARBONIQUE-5 (Ac.). Prép. et propr. du dér. éthylthio-3-oxy-6, éth. éthyl-, 4, 820 (Wheeler Johnson, Johns). — Prép. et propr. des dér. chloro-6-éthylthio-2, amino-6-éthylthio-2, diamino-1.6, transf. en ac. cytosine-carbonique-5, 4, 1158 (Wheeler, Johns).
 PYRIMIDINE-CARBONIQUE-6 (Ac.). Prép. du dér. éthylthio-2-oxy-6 par cond. de l'éth. éthoxyméthylène-malonique avec l'éthyl-pseudo-thiourée. Propr., dér., transf. en ac. uracile-carb.-5, 4, 819 (Wheeler. Johnson, Johns).
 PYRIMIDINE - IMINOTHIOCARBONIQUE - 6 (Ac.). Form. du dér. éthoxy-5-éthylthio-2 à part. de l'éthylthio-2-éthoxy-5-thioéthyluréthane - 6-pyrimidine. Propr., 4, 817 (Johnson, Mc Collum).
 PYRIMIDINE-URÉE-6. Form. du dér. éthylthio-2-éthoxy-5 à part. de l'éthylmercapto-2-éthoxy-5-pyrimidine-iminothiocarbonate d'éthyle. Propr., 4, 817 (Johnson, Mc Collum).
 PYRIMIDINES (BASES). Form. par act. de SO^4H^2 sur les mél. d'adénine ou de guanine avec le glucose, 4, 354 (Burian). — Non form. à part. des bases puriques, 4, 1346 (Steudel).
 PYRITES. Act. des sol. alcalines, 4, 296 (Stokes).
 PYROCATECHINE. Hydrogénat. catalyt., 3, 232, 801 (Sabatier, Mailhe). — Act. sur la gélatine, 3, 745 (Lumière, Seyewetz). — Réact. avec l'huile de sésame et HCl, 3, 937. — Réact. color. avec l'ald. *p*-oxybenzoïque, la vanilline, l'ald. anisique, 3,

- 1039, 1040 (*Fleig*). — Non fluorescente du dér. sulfoné, 4, 71 (*Kaufmann*). — Act. de CO^2KH , transf. en ac. pyrocatechine-carb.-3, 4, 257 (*Praxmarer*). — Prép. de l'éth. diphenyl. par cond. de l'o-dibromobenzène avec le phénate de K. Propr., 4, 671 (*Ullmann, Sponagel*). — Chlorurat., 4, 783, 784 (*Jackson, Mc Laurin*). — Act. de CO^2NaH et CO^2 , 4, 790 (*Brunner*). — Act. de l'ozone, 4, 1385 (*Molinari*). — Form. à part. de l'ac. urusmique, 4, 1509 (*Majima, Choi*). — Act. des réactifs de Nessler, Sachsse, Knapp, 4, 1653 (*Rosenthaler*).
- (*Chloro-*) (*Di-*). Eth. de la tétrachloro-o-quinone, 4, 784 (*Jackson, Mc Laurin*).
- (*Chloro-*) (*Tétra-*). Prép., oxydat., 4, 784 (*Jackson, Mc Laurin*).
- (*Chloro-*) (*Tri-*) Form. par act. de l'alc. sur la tétrachloro-o-quinone, propr., 4, 787 (*Jackson, Mc Laurin*).
- PYROCATECHINE (ETHYL-4). Prép. du carbonate à part. de l'éth. dichlorométhénylique. Propr., 3, 509 (*Delange*).
- PYROCATECHINE (HOMO-4). Form. par oxydat. du *p*-crésol au persulfate, 4, 1136 (*Kumagai, Wolfenstein*).
- — (*Tri-*) (*Di-*). Prép. et propr. du dér. aminé-2, sel de Pb, éth. diéthyl., dér. tétracétylé. Copul. du diazo avec la β -naphthylamine, 4, 865 (*Fichter, Frölich, Jalon*).
- PYROCATECHINE (ISOPROPYL-4). Prép. du carbonate à part. de l'éth. dichlorométhénylique. Propr., 3, 509 (*Delange*).
- PYROCATECHINE (MÉTHYLÈNE-) (ALLYL-4). Prép., propr. physiques, isomérissat., 3, 311, 312, 313 (*Béhal, Tiffeneau*).
- — (ISOPROPYL-4). Prép. à part. du pseudosafrol. Propr., 3, 735, 736 (*Béhal, Tiffeneau*).
- — (PROPÉNYL-4). Prép., propr. physiques, isomérissat., 3, 311, 312, 313 (*Béhal, Tiffeneau*).
- — (PSEUDOALLYL-4). Prép., propr. physiques, isomérissat., 3, 311, 312, 313 (*Béhal, Tiffeneau*).
- PYROCATECHINE (PROPYL-4). Form. du carbonate à part. de l'éth. dichlorométhénylique. Propr., 3, 508 (*Delange*).
- PYROCATECHINE (PROPYLÈNE-). Form. de l'éth. éthoxyméthyl. du dér. tribromé par act. de KOH alc. sur le tribromisafrol. Propr., éth. diméthyl., monométhyl., méthylloxyméthyl., 4, 245 (*Hering*).
- PYROCATECHINE (VINYL-4). Prép. et propr. du carbonate. Constit., 1410, 1411 (*Pauly, Neukam*).
- PYROCATECHINE-CARBONIQUE-3. Act. Form. par act. de CO^2KH sur pyrocatechine, propr., dér., dér. dibromé; 4, 258 (*Praxmarer*).
- PYROCATECHINE-DICARBONIQUE (Ac. Form. par act. de CO^2KH sur pyrocatechine, 4, 258 (*Praxmarer*).
- PYROCATECHINE-SULFONIQUE (Ac. Fluorescence des sels, 4, 71 (*Hantzsch*). — Non-fluorescence des sels, 4, 71 (*Kauffmann*).
- PYROGALLOL. Hydrogénat. catalyt., 3, 568, 802 (*Sabatier, Mailhe*). — Act. sur la gélatine, 3, 745 (*Lamier, Seyewitz*). — Réact. color. avec les ald. *p*-oxy-benzoïque, pipérolonique, onitrobenzoïque, 3, 104 (*Fleig*). — Act. de l'ozone, 4, 1385 (*Molinari*). — Iodurat. en prés. de borax, 4, 1557 (*Orloff*).
- (*Nitro-5-*). Ether diméthyl., 4, 672 (*Pollak, Goldstein*).
- PYROGALLOL-CARBONIQUE-4 (Amino-5-) (Ac.). Prép. du dér. triméthyl. cond. avec l'urée, 4, 672 (*Pollak, Goldstein*).
- (*Nitro-5-*) (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. méthyl. triméthylé, ac. corresp., 4, 672 (*Pollak, Goldstein*).
- PYROMUCIQUE (Ald.). Applic. à la rech. de l'indican dans l'urine, 3, 84 (*Nicolas*). — Prod. de cond. avec la phényl-3-isoxazolone-5, 3, 952 (*Wahl, Meyer*). — Prés. dans l'essence de térébenthine finlandaise, 4, 63 (*Aschan*). — Cond. avec l'éth. acétone-dicarbonique, 4, 186 (*Petrenko-Kritschenko, Lewin*). — Cond. avec l'ac. phénylaminorhodanique, 4, 261 (*Andreasch*). — Cond. avec l'ac. β -naphthylrhodanique, l'ac. *p*-éthoxy-phénylrhodanique, 4, 261, 262 (*Wagner*). — Coeff. de frottement interne; solub. de $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NI}$ et conduct. élect. des sol., 4, 403, 405 (*Walden*). — Rech. dans les spiritueux, 4, 621 (*Westergaard*). — Cond. avec l'éth. acétone-dicarbonique, 4, 1433 (*Petrenko-Kritschenko, Lewin*). — Form. à part. de la méso-inosite, 4, 1564. — Form. à part. de la phytine, 4, 1566 (*Neuberg*). — Réact. pyrrolique, 4, 1593 (*Goldsobel*).
- PYROMUCIQUE (MÉTHYL-) (Ald.). Prép. et propr. des oximes, phénylurethane de l'oxime *syn*, 4, 29 (*Fromherz, Meigen*).
- PYROMUCYLACÉTIQUE (Eth.). Prép. propr., oxime, semicarb., act. de la phénylhydrazine, 4, 813, 814 (*Tarrey, Zanetti*).
- PYRONE (MÉTHYL-2.6-) (Di-). Hydro-

- tribromure, **4**, 29 (*Hantzsch, Denstorff*). — Form. à part. de l'ac. méthyl-2-pyrone-acétique-6, **4**, 178 (*Collie, Hildtich*). — Prod. d'add. avec I; dér. hydrotribromé, **4**, 699. — Stabilité des hydroperbromures, **4**, 1238 (*Hantzsch, Denstorff*).
- PYRONE-ACÉTIQUE-6 (MÉTHYL-2-) (Ac.). Form. à part. de l'ac. déhydracétique, propr., **4**, 178 (*Collie, Hildtich*).
- PYRONONE-2 (HEXAHYDROBENZOYL-3-CYCLOHEXYL-6-). Form. à part. de l'éth. hexahydrobenzoylacétique, propr., **3**, 963 (*Meyer, Wahl*).
- PYROTATRIQUE. Voy. SUCCINIQUE (MÉTHYL-).
- PYRROL. Réact. color. avec div. ald. arom., **3**, 1042 (*Fleig*). — Cond. avec les isatines mono et dichlorées, mono et dibromées, nitrée, acétylée, benzoylée. Form. de bleus, **4**, 166 (*Liebermann, Kraus*). — Cond. avec CH_2O Cond. du dér. potassé avec CH_2Cl^2 , **4**, 277, 278 (*Pictet, Rilliet*). — Form. par déc. de l'hippomélanine, **4**, 364 (*v. Fuerth*). — Relat. entre la constit. et les propr. optiques, **4**, 652 (*Bruh*).
- PYRROL (ETHYL-3-MÉTHYL-4-). Prés. probable dans l'hémapyrrol, **4**, 278 (*Küster*).
- PYRROL (HÉMO-). Oxydat., constit., **4**, 278 (*Küster*). — Act. de SO^2H^2 , **4**, 354 (*Marchlinski, Motowski*). — Cond. avec le diazobenzène, **4**, 1352, 1353, 1567 (*Marchlewski, Rettinger*). — Constit., **4**, 1402 (*Küster*).
- PYRROL (MÉTHYL-2-) Form. à part du prod. de cond. du pyrrol avec CH_2O , **4**, 278 (*Pictet, Rilliet*).
- PYRROL (MÉTHYLÈNE-DI-1.1'-). Form. par cond. de CH_2Cl^2 avec le pyrrol potassé. Propr., **4**, 278 (*Pictet, Rilliet*).
- PYRROL (MÉTHYLÈNE-DI-2.2'-). Form. par cond. de CH_2Cl^2 avec le pyrrol potassé; propr., **4**, 278 (*Pictet, Rilliet*).
- PYRROL (TRIAZOL-(1.3.4)-1.1'-DIMÉTHYL-2.5-) Form. par cond. de l'acétylacétone avec l'amino-1-triazol-1.3.4; propr., **4**, 331 (*Bülow*).
- PYRROL-CARBONIQUE-4 (ETHYL-3-DIMÉTHYL-2.5-) (Ac.). Prép. de l'éth. par cond. de l'éth. β -amino-crotonique avec la méthyl- α -chloropropylcétone. Propr., **3**, 594, 595 (*Korschun*).
- PYRROL-DICARBONIQUE-3.4 (MÉTHYL-2.5-) (Di-) (Ac.). Dér. de cond. avec les p-tolylhydrazones de la diamide et de l'amide-éth. mésoxaliques, **4**, 1514, 1515 (*Bülow, Weidlich*). —
- Act. de NO^2H sur l'éth. *n*-aminé. Cond. de l'éth. *n*-aminé avec div. ald. et cétones. Dér. *n*-phénacétylméthylaminé, **4**, 1515, 1516 (*Bülow, Klemann*).
- PYRROL-OCTYLIQUE-2 (HEXYL-5-) (Ac.). Prép. à part. de l'ac. dicétostéarique-9.12. Propr., **4**, 1531 (*Goldsober*).
- PYRROLIDINE. Prép. dér. benzoylé, act. de PCI^3 , transf. en benzoylchlorobutylamine et dichloro-1.4-butane, **4**, 324 (*v. Braun, Beschke*). — Form. à part. de la tétraméthylène-diamine, **4**, 1315 (*Ackermann*).
- PYRROLIDINE (PHÉNYL-1-MÉTHYL-2-). Prép. à part. de la phénylamino- γ -propylméthylcétone. Propr., dér., **4**, 597, 598 (*Marckwalder*).
- PYRROLIDINE-CARBONIQUE-2 (Ac.). Form. dans l'hydrol. des plastéines, **4**, 51 (*Rosenfeld*). — Form. par act. du bacillus mesentericus sur la gliadine, **4**, 353 (*Abderhalden, Emmerling*). — Form. par hydrol. de l'oxyhémoglobine, **4**, 353 (*Abderhalden, Baumann*). — Form. par hydrol. de la syntonine, **4**, 353 (*Abderhalden, Saraki*). — Form. par hydrol. de la lactalbumine, **4**, 354 (*Abderhalden, Pribram*). — Form. par hydrol. de la kératine, de l'ichtylépidine, de la fibrine, **4**, 374, 375 (*Abderhalden, Voitinovich*). — Form. par hydrol. de l'avénine, **4**, 622 (*Abderhalden, Haemaclacinen*). — Form. par hydrol. de la soie d'araignée, **4**, 1335 (*Fischer*). Form. par hydrol. de l'hordéine, **4**, 1352 (*Kleinschmitt*). — Form. par hydrol. de l'ac. paranucléique de la caséine, **4**, 1360 (*Reh*). — Form. par hydrol. d'une peptone, **4**, 1445 (*Rogozinsky*).
- PYRROLIDINE-CARBONIQUE-2 (ALANYL-) (Ac.). Form. de l'anhyd. par hydrol. de l'élastine. Propr., **4**, 1484 (*Fischer, Abderhalden*).
- PYRROLIDONE. Poids moléc., propr.; dér. sodé, chlorh., bromh.; act. de Br. dér. bromé-1, perbromure, **4**, 1234, 1235 (*Tafel, Wassmuth*). — Act. de P^2S^3 , **4**, 1236 (*Tafel, Lavaczek*).
- PYRROLIDONE (MÉTHYL-1-). Prép. à part. de la pyrrolidone. Propr., hydrol., **4**, 1235, 1236 (*Tafel, Wassmuth*).
- PYRROLIDONE (PHÉNYL-1-MÉTHYL-5-). Form. par réduct. électrol. du mél. de nitrobenzène et d'ac. lévulique. Propr. Prép. par cond. de l'ac. γ -bromovalérique avec l'aniline, **4**, 1154 (*Emmert*).
- PYRROLIDONE (PSEUDOTHIO-). Prép. et

- prop. de l'éth. méthyl., oxydat., 4, 1237 (*Tafel, Lavaczek*).
- PYRROLIDONE (THIO-). Prépr., propr., iodométh., 4, 1236, 1237 (*Tafel, Lavaczek*).
- PYRROLIDONE-ACÉTIQUE-1 (Ac.). Prépr. à part. de la pyrrolidone. Propr., sel. de K, éth. éthyl., 4, 1234, 1236 (*Tafel, Wassmuth*).
- PYRROLIDONE-CARBONIQUE-2 (PHÉNYL-1-MÉTHYL-2-) (Ac.). Prépr. et propr. des nitriles, amides, sels et éth. des dér. *p*-chloré, *p*-bromé, *p*-iodé et *p*-carboxylé, 4, 874 (*Weber*).
- PYRROLINE-2.3 (Chloro-2-). Form. par act. de PCl_5 sur la pyrrolidone. Propr., 4, 1236 (*Tafel, Wassmuth*).
- PYRROLINE (ETHYL-3-DIMÉTHYL-2.3-). Prés. probable dans l'hétopyrrol, 4, 278 (*Küster*).
- PYRROLINE (ETHYL-3-MÉTHYL-4-). Prés. probable dans l'hétopyrrol, 4, 278 (*Küster*).
- PYRROLINE-2.3 (PHÉNYL-1-MÉTHYL-3-). Form. du bromh. par cond. de l'aniline avec la γ -bromopropylméthylcétone, chlorh., sulfate, picrate, chloroplat., 4, 597 (*Marckwalder*).
- PYRROLINE-2.3 (*p*-TOLYL-1-MÉTHYL-3-). Form. par cond. de la *p*-toluidine avec la γ -bromopropylméthylcétone, picrate, 4, 598 (*Marckwalder*).
- PYRROLINE-2.3-CARBONIQUE-5 (MÉTHYL-2.5-) (Di-) (Ac.). Form. par cond. de l'acétylacétone avec CNK et NH_4Cl . Propr., sel de Cu, chlorh., 4, 182, 1234 (*Zelinsky, Schlesinger*).
- PYRUVIQUE (Ac.). Form. par oxydat. mangan. de l'acétone, 3, 260-265 (*Fourrier*). — Act. de l'ac. et de son éth. sur la *p*-toluidine, 3, 850 (*Simon*). — Form. par oxydat. de la phorone de la diéthylcétone, 4, 111 (*Samiec*). — Form. de l'anilide à part. du sol de pyridine de l'anh. oxymaléique, 4, 232, 233. — *p*-Toluide, 4, 234. — Prépr. de la méthylanilide à part. du sol de pyridine de l'anh. oxymaléique. Propr., diéthylamide, 4, 235 (*Wohl, Lips*). — Form. de la *p*-anisidide à part. de la monoxime du *p*-anisoyl-acétyl, 4, 243 (*Borsche*). — Cond. avec les phényl-1 et *p*-tolyl-1-méthyl-5-amino-4-pyrazolone-3, 4, 719 (*Michaelis, Kottmann*). — Pt de f. de la phénylhydrazone, 4, 1218 (*Fischer*).
- PYRUVIQUE (Ald.) Prépr. du monomère, 4, 435 (*Harries, Temmel*). — Form. à part. du dicétobutyrate d'éthyle. Transf. du polymère en ac. lactique 4, 1126 (*Denis*).
- Q**
- QUERCITE. Prés. dans les feuilles de *Chamaerops*, 4, 904 (*Muller*).
- QUINACÉTOPHÉNONE. Cond. avec l'ald. cuminique, 4, 504 (*Kostanecki*).
- QUINALDINE. Comb. avec le diméthylcétène, 4, 259 (*Staudinger*). — C^o aminolytique en sol. dans l'aniline et la *p*-toluidine, 4, 644 (*Goldschmidt*).
- (Amino-3-). Prépr. à part. de l'oxime de l'acétyl-3-méthyl-2-quinoléine. Propr., chlorh., chloraurate, picrate, dér. acétylé, oxydat., 4, 518. — Fluorescence, emploi comme indicateur, 4, 519 (*Stark*).
- (Amino-3- oxy-4-). Prépr., réduct., fluorescence, 4, 519 (*Stark*).
- (Nitro-3- oxy-4-). Réduct., 4, 519 (*Stark*).
- (Oxy-4-). Prépr. à part. de l'ac. phénylamino- β -crotonique, 4, 518 (*Stark*).
- QUINALDINE (BENZYLIDÈNE-). Prépr. du dér. *p*-aminé, chlorh., 4, 1567, 1568 (*Porai-Kochitz*).
- QUINALDINIQUE. Voy. QUINOLÉINE-CARBONIQUE-2.
- QUINAPHÉNINE. Comb. avec BiCl_3 , 4, 1613 (*Vainio, Harst*).
- QUINAZOLINE (CÉTO-4-DIHYDRO-1.4-) (MÉTHYL-2-). Form. par cond. de l'éth. iminoacétique avec l'ac. isatique, 4, 1248 (*Finger*).
- (PHÉNYL-2-). Form. par cond. de l'éth. iminobenzoïque avec l'ac. isatique, 4, 1248 (*Finger*).
- QUINAZOLINE (ETHYL-2-). Act. des alcalis et des iodures alcool. sur le dér. nitré-5, 4, 520 (*Bogert, Sell*).
- QUINAZOLINE (MÉTHYL-2-). Act. des alcalis et des iodures alcool. sur les dér. nitré-5-oxy-4 et nitré-7-oxy-4, 4, 520 (*Bogert, Sell*).
- QUINAZOLINE (MÉTHYL-8-). Prépr., propr., sels. Prépr. et propr. des dér. dioxy-2.4, dichloro-2.4, 4, 865, 866 (*Jurgens*).
- QUINAZOLINE-CARBONIQUE-6 (CÉTO-4-DIHYDRO-) (Ac.). Prépr., propr., 4, 325 (*Wiggin, Sinclair*).
- (MÉTHYL-2-) (Ac.). Prépr., propr., 4, 325, 326 (*Wiggin, Sinclair*).
- (MÉTHYL-2.3-) (Di-) (Ac.). Prépr., propr., 4, 325, 326 (*Wiggin, Sinclair*).
- (PHÉNYL-3-MÉTHYL-2-) (Ac.). Prépr., propr., 4, 325, 326 (*Wiggin, Sinclair*).
- QUINAZOLINE-CARBONIQUE-7 (CÉTO-4-

DIHYDRO-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 325 (*Wiggin, Sinclair*).
 — (MÉTHYL-2-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 325, 326 (*Wiggin, Sinclair*).
 — (MÉTHYL-2.3-) (Di-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 325, 326 (*Wiggin, Sinclair*).
 — (PHÉNYL-3-MÉTHYL-2-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 325, 326 (*Wiggin, Sinclair*).
 QUINAZOLONE-4 (Nitro-7-). Prép., propr., **4**, 1330 (*Bogert, Klaber*).
 QUINAZOLONE-4 (BENZYL-3-MÉTHYL-2-). Prép. et propr. du dér. nitré-7, **4**, 1330 (*Bogert, Klaber*).
 QUINAZOLONE-4 (MÉTHYL-2-). Prép. et propr. des dér. nitré-7, aminé-7, nitré-7-aminé-3 et dér., **4**, 1330 (*Bogert, Klaber*).
 QUINAZOLONE-4 (MÉTHYL-2.3-) (Di-). Prép. et propr. du dér. nitré-7, **4**, 1330 (*Bogert, Klaber*).
 QUINAZOLONE-4 (PHÉNYL-3-MÉTHYL-2-). Prép. et propr. du dér. nitré-7, **4**, 1330 (*Bogert, Klaber*).
 QUINAZOLYL-4-ACÉTIQUE-3 (MÉTHYL-2-). (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. nitré-7, **4**, 1330 (*Bogert, Klaber*).
 QUINAZOLYL-4-BENZOÏQUE-3 (MÉTHYL-2-) (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. nitré-7, **4**, 1330 (*Bogert, Klaber*).
 QUINHYDRONE. Act. sur la gélatine, **3**, 749 (*Lumière, Seyewetz*). — Form. par act. de l'hydro- α -naphthoquinone sur la quinone, **4**, 165 (*Urban*).
 QUINIDINE. Applic. au dédouble. de l'ac. diaminopropionique, **4**, 1482 (*Fischer, Jacob*). — Quinate, **4**, 1632 (*Echtermeier*).
 QUININE. Réact. avec les silicotungstates et tungstosilicate de K, **3**, 107 (*Copaux*). — Sel de l'ac. α - γ -dioxylglutarique d, **4**, 231 (*Kilian, Matthies*). — Comb. du chlorh. avec FeCl_3 , **4**, 283 (*Christensen*). — Applic. au dédouble. de l'ac. α -bromophénylpropionique, **4**, 311 (*Fichter, Carl*). — Pou. rot. des sol. dans NH_3 , CH_3NH_2 et SO_2 liq., **4**, 650 (*Sherry*). — Sel de saccharine, des iso, méta et parasaccharines, **4**, 1313 (*Kilian, Löffler, Matthies*). — Dos. dans les liq. de l'organisme. Destinée dans l'org., **4**, 1379 (*Grosser*). — Prép. et propr. du persulfate, **4**, 1437 (*Wolffenstein, Wolff*). — Applic. au dédouble. de l'isosérine et de l'ac. diaminopropionique, **4**, 1482 (*Fischer, Jacobs*). — Infl. sur la phagocytose, **4**, 1576 (*Hamburger, Hekma*). — Quinate, **4**, 1632 (*Echtermeier*).
 QUINIQUE (Ac.) Form. par act. de $\text{C}^6\text{H}_5\text{NO}_2$ sur la quinoloxine, la cinchotoxine, **4**, 548, 549 (*Rohde, Antonaz*). — Sels de div. alcaloïdes. Eth. mé-

thyl: dér. tétracétylé et éth. phényl; dér. tétrabenzoylé : sels de Na, Ag, éth. éthyl.; tribenzoylquinide, **4**, 1632, 1633 (*Echtermeier*).
 o-QUINITE. Form. de l'isom. *cis* par hydrogénat. catalyt. de la pyrocatechine, **3**, 233, 801, 802 (*Sabatier, Mailhe*).
 m-QUINITE. Form. par hydrogénat. catalyt. de la résorcine, **3**, 233 (*Sabatier, Mailhe*).
 QUINITE. Form. des isom. *cis* et *trans* par hydrogénat. catalyt. de l'hydroquinone, propr., **3**, 83, 568, 801 (*Sabatier, Mailhe*). — Form. par réduct. catalyt. sous pression de l'hydroquinone, **4**, 846 (*Ipatief*).
 o-QUINITROL (MÉTHYL-1-). Form. du dér. tétrabromé à part. du tétrabromo-o-crésol. Propr., nitrate, transf. en tétrabromo-o-méthylènequinone et tétrabromo-o-méthylquinol, **4**, 1136, 1137 (*Zincke, Klostermann*).
 QUINIZARINE. Transf. en leuco par l'hydrosulfite de Na; anilide, dianilide, **4**, 1225 (*Grandmougin*). — Méthylat. du dér. leuco, **4**, 704 (*Grache, Bernard*).
 QUINDOLANOL (MÉTHYL-). Form. à part. de l'iodométh. de quindoline, propr., **4**, 521 (*Fichter, Probst*).
 QUINDOLINE. Act. de KOH sur l'iodométh., **4**, 521 (*Fichter, Probst*).
 o-QUINOL (MÉTHYL-1-). Prép. du dér. tétrabromé à part. du quinitrol corresp.; propr., dér. acétylé, **4**, 1137 (*Zincke, Klostermann*).
 QUINOL (MÉTHYL-4-). Transf. du dér. tétrachloré en octochlorodioxyl-4.4'-diphénylméthane, **4**, 674 (*Zincke, Hunke*). — Prép. du dér. pentachloré à part. du chlorure de tétrachloro-*p*-oxybenzyle; propr., dér. acétylé, **4**, 675 (*Zincke, Böttcher*).
 QUINOL (MÉTHYL-2.4-) (Di-). Act. de l'hydroquinone, **4**, 587 (*Bamberger, Rudolf*). — Act. de la phénylhydrazine, **4**, 589 (*Bamberger, Reber*). — Form. des éth. méthyl. et éthyl. par act. de SO^4H^+ sur la *m*-xylylhydroxylamine en prés. des alc. corresp.; propr., dér., **4**, 677, 678, 680. — Form. de l'éth. éthyl. à part. de la *m*-xylylhydroxylamine. Propr., act. de la semicarb. de la *p*-nitrophénylhydrazine, **4**, 677, 679. — Form. de l'éth. méthyl. à part. de la *m*-xylylhydroxylamine. Propr., **4**, 681 (*Bamberger*). — Act. des div. alc. en prés. de SO^4H^+ , **4**, 681, 682, 683 (*Bamberger, Frei, Brun*).
 QUINOLÉINE. Hydrogénat. catalyt., **3**, 403 (*Darzens*). — Mécanisme de la réact. de Skraup, **3**, 671 (*Blaise, Maire*). — Niobates chlorés et bromés; tantalate chloré, **4**, 220, 221

- (Weinland, Storz). — Comb. avec le diphenylcétène, 4, 259 (Staudinger). — Comb. avec le diméthylcétène, 4, 259 (Staudinger, Klever). — Comb. du chlorh. avec FeCl_3 et FeBr_3 , 4, 282, 283 (Christenson). — Chal. de réact. avec $\text{C}^2\text{H}^2\text{MgI}$, 4, 463 (Tchélinzoff). — Act. sur la β -naphthylamide et la benzylamide o-phthaliques, 4, 1138, 1139 (Tingle, Lovelace). — Act. de l'ozone, 4, 1385 (Molinari).
- (Amino-4-). Non form. de sel diazoïque, 4, 125 (Cain). — Form. par migrat. de l'oxime de la n -méthylcinchotoxine; propr., chlorh., chloroplat., picrate, carbonate, 4, 522, 523, 1256 (Königs).
- (Amino-4-chloro-2-). Prép. du dér. n -phénylé, propr., chlorh., 4, 1518 (Niementowski).
- (Amino-4-oxy-2-). Form. du dér. n -phénylé par cond. de l'ac. anthranilique avec l'éth. benzoylacétique. Propr., constit., 4, 1517, 1518 (Niementowski).
- (Anilino-8-chloro-5-oxy-6-). Prép. à part. de la dichloro-5.5-céto-6-quinoléine. Propr., chlorh., sulfate, 4, 1612 (Führer).
- (Chloro-5-oxy-6-). Form. à part. de la dichloro-5.5-céto-6-quinoléine, 4, 1612 (Führer).
- (Méthoxy-2-). Form. à part. de l'ac. carb.-3 corresp., 4, 31 (Meyer).
- (Oxy-6-). Act. de l'eau de Cl , 4, 1643 (Führer).
- QUINOLÉINE (ACÉTYL-2-MÉTHYL-3-). Prép. par cond. de l'o-amino benzald. avec l'acétylacétone. Propr., oxime, semicarb., transf. en amino-3-méthyl-2-quinoléine, 4, 518 (Stark).
- QUINOLÉINE (CÉTO-6-). Réact. div. du dér. dichloré-5.5; transf. en chloro-5-oxy-6-quinoléine, en thalléioquinoléine, 4, 1612 (Führer).
- QUINOLÉINE (ETHYL-4-). Prép. par cond. de l'aniline avec la β -chlorodithylcétone. Mécanisme de la form., 3, 662, 667. — Propr., picrate, chloroplat., chloraurate, chloromercure, bromocadmate, iodométh. diodé. Oxydat., 3, 667, 670 (Blaise, Maire).
- QUINOLÉINE (HYDRO-) (TÉTRA-). Prép. par hydrogénat. catalyt. de la quinoléine, 3, 403 (Darzens). — Transf. en dithiocarbamate, 4, 162 (Losanitsch). — Transf. en α -chloropropylaniline, 4, 661 (v. Braun).
- — (MÉTHYL-6-). Form. par hydrogénat. catalyt. de la méthyl-6-quinoléine, 3, 403 (Darzens).
- QUINOLÉINE (ISO-). Comb. avec les sels de Co et la dioxime du diacétyle, 4, 991 (Tchougafef). — Act. de l'ozone, 4, 1385 (Molinari).
- QUINOLÉINE (MÉTHYL-3-). Chloro-2-1. Form. à part. du méthyl-3-carbostyryle, propr., 4, 525 (Ornstein).
- QUINOLÉINE (MÉTHYL-4-). Form. à dér. chloré-3 par act. de CHCl_3 et KOH sur le scatol. Oxydat., constit., 4, 1512 (Ellinger, Flamand).
- QUINOLÉINE (MÉTHYL-6-). Hydrogénat. catalyt., 3, 403 (Darzens).
- QUINOLÉINE (MÉTHYL-2.6-). (DI-). Comb. avec le diméthylcétène, 4, 260 (Staudinger, Klever). — Comb. avec les ald. p -nitrobenzoïque et p -diméthylaminobenzoïque, 4, 1658 (Porai-Kochitz).
- — (BENZYLIDÈNE-). Prép. et propr. des dér. nitré-4', aminé-4' et diméthylaminé-4'; propr., color. de chlorh., 4, 1568 (Porai-Kochitz).
- QUINOLÉINE (PHÉNYL-3-). Prép., propr., dér., oxydat. du chlorméthylate. Prép. du dér. oxy-2 à part. de l'ac. carb.-4 corresp., propr., 4, 1246, 1247 (Hubner).
- QUINOLÉINE (PROPYL-4-). Prép. par cond. de la propyl- β -chloréthylcétone avec l'aniline. Propr., picrate, chloroplat., chloromercure, bromocadmate, 3, 670 (Blaise, Maire).
- QUINOLÉINE (THALLÉIO-). Form. à part. de la dichloro-5.5-céto-6-quinoléine. Propr., constit., 4, 1643 (Führer).
- QUINOLÉINE-CARBONIQUE-2 (AC-). Prép. du chlorure par SOCl_2 , 4, 32 (Meyer).
- QUINOLÉINE-CARBONIQUE-3 (AC-). Form. du dér. oxy-2-phénylaminé-4 par cond. de l'ac. anthranilique avec l'éth. benzoylacétique. Propr., 4, 1517 (Niementowski).
- (Méthoxy-2-) (AC-). Propr., act. de la chaleur, 4, 31 (Meyer).
- (Oxy-2-) (AC-). Prép. à part. de l'ac. nitro-2-benzylidène-malonique. Éth. méthyl., 4, 31 (Meyer).
- QUINOLÉINE-CARBONIQUE-4 (AC-). Nos isom. de l'éth. méthyl. par la chaleur, 4, 31. — Saponificat. des éth., 4, 33 (Meyer). — Form. par migrat. de l'oxime de la n -méthylcinchotoxine, 4, 522 (Königs). — Form. à part. de l'isonitrosométhylcinchotinine-toxine, 4, 526 (Rabe). — Cond. de l'éth. avec $\text{C}^2\text{H}^2\text{Mg Br}$, 4, 129 (Remfry, Decker). — Form. par transposit. de l'oxime de la méthylcinchotoxine ou de la méthylcinchotinine-toxine, 4, 1256, 1257 (Königs). — Form. à part. de la cinchonone, 4, 1277, 1279 (Rabe). — Form. du dér. chloré-3 à part. de l'chloro-3-méthylquinoléine; propr., 4, 1512 (Ellinger, Flamand).
- (Oxy-2-) (AC-). Non isomérisat. de l'éth. méthyl. par la chaleur, 4, 32

- Saponificat. des éth., 4, 33 (*Meyer*).
- QUINOLÉINE-CARBONIQUE-4 (ÉTHYL-3-) (Ac.). Propr. de l'éth. éthyl., Saponif., 4, 33 (*Meyer*).
- QUINOLÉINE-CARBONIQUE-4 (MÉTHYL-2-) (Ac.). Non isomérisat. de l'éth. méthyl. hydroxylé-2 par la chaleur, 4, 31 (*Meyer*).
- QUINOLÉINE-CARBONIQUE-4 (MÉTHYL-3-) (Ac.). Non isomérisat. de l'éth. méthyl. par la chaleur, 4, 31. — Prép. de l'éth. méthyl., propr.; éth. éthyl. Prép. et propr. de l'éth. méthyl. hydroxylé-2, du chlorure du dér. chloré-2. Saponif. des éth., 4, 32, 33 (*Meyer*). — Prép. par cond. de l'isatine avec la propionaldoxime. Propr., dér. div., 4, 523. — Prép. du dér. hydroxylé-2, propr., dér. div., dér. chloré-2, 4, 524 (*Ornstein*).
- QUINOLÉINE-CARBONIQUE-4 (PHÉNYL-2-) (Ac.). Non isomérisat. de l'éth. méthyl. par la chaleur, 4, 31. — Prép. et propr. du chlorure de l'éth. méthyl., de l'amide, 4, 33 (*Meyer*).
- QUINOLÉINE-CARBONIQUE-4 (PHÉNYL-3-) (Ac.). Cond. de l'hydrazide avec l'ald. benzoïque, l'acétone, 4, 1246. — Prép. du dér. oxy-2 par cond. de l'anhyd. phénylacétique avec l'isatine. Propr., sel d'Ag, éth. méthyl., amide, hydrazide chlorure du dér. chloré-2, 4, 1247 (*Hubner*).
- QUINOLÉINE-QUINONE-5.6. Act. de NH_3 et des alcalis sur le chlorh., 4, 1643 (*Fuhrer*).
- QUINOLÉINIUM (BENZYL-). *d*-Camphresulfonate, 4, 946 (*Buckney, Jones*).
- QUINOLÉINIUM (HYDRO-) (TÉTRA-) (ALLYLMÉTHYL-). Prép., dédoubl. au moyen au *d*-bromocamphresulfonate, 4, 1643 (*Wedekind*).
- — — (BENZYL-MÉTHYL-). Prép., propr., *d*-bromocamphresulfonate, 4, 1644 (*Wedekind*).
- QUINOLÉINIUM (MÉTHYL-). *d*-Camphresulfonate, 4, 946 (*Buckney, Jones*).
- QUINOLÉINIUM-ACÉTIQUE (HYDRO-) (TÉTRA-) (MÉTHYL-) (Ac.). *d*-Camphresulfonate, 4, 1644 (*Wedekind*).
- QUINOLÉIQUES (BASES). Mécanisme des réact. de Skraup et de Döbner et Miller, 3, 671 (*Blaise, Maire*).
- QUINOLÉYL-4-CARBINOL (PHÉNYL-) (Di-). Prép. par cond. du cinchoninate d'éthyle avec $\text{C}^4\text{H}^3\text{MgBr}$; propr., chlorh., pierates, iodométh., 4, 1248 (*Remfry, Decker*).
- QUINOLÉYL-4-CÉTONE (PHÉNYL-). Prép. par cond. du cinchoninate d'éthyle avec $\text{C}^4\text{H}^3\text{MgBr}$. Propr., 4, 1248 (*Remfry, Decker*).
- QUINOLONE-2 (PHÉNYL-3-MÉTHYL-1-). Prép. à part du chlorométhylate de la 3-phénylquinoléine. Propr., 4, 1247 (*Hubner*).
- o-QUINONE. Colorat. de la dioxime, de ses sels et de son anhyd., 4, 1225, 1226 (*Hantzsch, Glover*).
- (Bromo-) (Tétra-). Prod. d'add. avec l'alc. méthyl., propr., constit., isom., 4, 784, 785 (*Jackson, Mc Laurin*).
- (Chloro-) (Di-). Prép. du dianile par cond. de l'aniline avec le dér. tétrachloré, 4, 784 (*Jackson, Mc Laurin*).
- (Chloro-) (Tétra-). Prép., cond. avec la tétrachloropropocatéchine, l'aniline, 4, 784. — Prod. de cond. avec div. alc., propr. Act. du toluène, de l'eau, 4, 786, 787 (*Jackson, Mc Laurin*).
- QUINONE. Act. sur la gélatine, 3, 749 (*Lumière, Seyewetz*). — Applic. au tannage, 3, 761 (*Meunier, Seyewetz*). — Réact. avec l'huile de sésame et HCl , 3, 987 (*Fleig*). — Cond. avec l'hydro- α -naphthoquinone, 4, 165 (*Urban*). — Act. sur le diphenylcétène, 4, 259 (*Staudinger*). — Couleur des sol., couleur des sol. de la dioxime, 4, 291 (*Hantzsch, Glover*). — Réduct. de l'oxime-semicarb., 4, 481 (*Borsche, Reclaire*). — Transf. des benzoyl ou acétylphénylhydrazones en benzoyl ou acétyloxazobenzènes. Prép. et propr. de la carboxéthylphénylhydrazone, transf. en carboxéthyl oxyazobenzène, 4, 582 (*Willstaetter, Veraguth*). — Form. du dér. phénylbromoéthylidénique. Propr., 4, 698 (*Zincke, Geibel*). — Act. de l'ozone, 4, 1385 (*Molinari*).
- (Anilido-) (Di-). Form. de l'anile avec l'anile de la dianilidochloroquinone, propr., 4, 784 (*Jackson, Mc Laurin*).
- (Anilido-chloro-) (Di-). Form. de l'anile à part du dianile de la dichloro-o-quinone, propr., 4, 784 (*Jackson, Mc Laurin*).
- (Bromo-2.5-) (Di-). Act. de l'anhyd. acétique, 4, 684 (*Thiele, Gunther*). — Form. du dér. phénylbromoéthylidénique à part du tétrabromo-3.5.7.7'-oxy-4-stilbène. Propr., 4, 697 (*Zincke, Geibel*).
- (Bromo-5.6-dicyano-2.3-). Prép., propr., 4, 684 (*Thiele, Gunther*).
- (Chloro-). Act. de CNH , 4, 683 (*Thiele, Gunther*). — Constit. de la benzoylphénylhydrazone, 4, 1323 (*Mc Pherson, Dubois*).
- (Chloro-) (Tétra-). Prép. à part du trichlorophénol, 3, 564, 581 (*Léger*).
- (Chloro-) (Tri-). Prép. à part du trichlorophénol, p^e de f., 3, 564, 581 (*Léger*).

- (*Chloro-dicyano-2.3.*) (*Di.*). Prépr., propr., act. de H²O, 4, 684 (*Thiele, Gunther*).
- (*Chloro-2-dicyano-5.6.*). Prépr., propr. act. de HCl, 4, 684 (*Thiele, Gunther*).
- (*Chloro-dioxy.*) (*Di.*). Form. par act. des alc. sur la tétrachloro-o-quinone, 4, 783, 787 (*Jackson, Mc Laurin*).
- (*Chloro-oxy-2.*) (*Tri.*). Form. par act. des alc. sur la tétrachlo-o-quinone. Propr., réduct., 4, 786, 787 (*Johnson, Mc Laurin*).
- (*Cyano-2.3.*) (*Di.*). Prépr. à part. de la dicyanhydroquinone. Propr., act. de l'anil. acétique, de HCl, de HBr, 4, 684 (*Thiele, Gunther*).
- (*Nitro-5-dioxy-3.6.*). Prépr. et propr. du bisdiazooanil., 4, 689 (*Henle*).
- (*Oxy-3.6.*) (*Di.*). Ident. du bisdiazooanil. avec le diiminoquinoyl. Propr., comb. avec l'aniline, l' α -naphtylamine, NH³. Transf. en chlorotricétocyclopentane, 4, 688, 689 (*Henle*).
- O-QUINONE (BENZYLHYDROXYLAMINO-). Propr. du dér. tribromé, éth. méthyl., benzoate, couleur des sol., 4, 291 (*Hantzsch, Glover*).
- QUINONE (ISOPROPYLIDÈNE-). Prépr. et propr. du dér. pentabromé-3.5.6. ω , 4, 673 (*Zincke*).
- O-QUINONE (MÉTHYLÈNE-). Form. du dér. tétrabromé à part. du tétrabromo-o-méthylquinitrol. Propr., 4, 1136 (*Zincke, Klostermann*).
- QUINONE (THIO-) (*s*-MÉTHYL-) (*Di.*). Prépr. et propr. des dér. dibromé-3.5, dinitré-3.5 et bromonitré-3.5, 4, 1412, 1413 (*Zincke, Glahn*).
- QUINONE-BIS-TRIAZINE. Prépr. et propr. du dér. dihydroxylé-3.6, 4, 689 (*Henle*).
- QUINONE-CARBONIQUE (Ac.). Prépr. de l'oxime à part. de l'ac. nitrosométhyl-anthranilique. Propr., act. de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine, 4, 921 (*Houben, Brassert*).
- QUINONE-CHLORIMIDE. Act. sur la gélatine, 3, 749 (*Lumière, Seyewitz*).
- QUINONE- β -CROTONIQUE (Ac.). Prépr. à part. de l'ac. dioxy-2.5- β -méthylcinnamique. Propr., dér. div., 4, 1512 (*Borsche*).
- O-QUINONE-DIAZIDE. Form. du dér. dibromé-3.5 par act. de NaOH sur le tribromodiazobenzène. Propr., 4, 306 (*Bamberger, Kraus*). — Form. de dér. div. à part. des diazoïques. Cond. du dér. dichloré-3.5 avec le β -naphthol, 4, 915, 916 (*Orton, Reed*).
- QUINONE-DICARBONIQUE-2.3 (Ac.). Prépr.

et propr. de l'imide et de l'anil., 4, 685 (*Thiele, Gunther*).

QUINONE-DICHLORIMIDE. Cond. avec le β -naphthol, 4, 1520 (*Kehrmann*).

QUINONE-DIIMIDE. Form. du dér. *n*-phénylé par act. de NaOCl sur l'aniline, 4, 309 (*Raschig*). — Prépr. du dér. *n*-phénylé. Propr., act. de NH³OH, réduct., comb. avec la quinone-imide *n*-phénylée. Transf. en émeraaldine. Prépr. et propr. du dér. *n*-méthylé, 4, 690 (*Willstaetter, Moore*).

QUINONE-IMIDE. Form. du dér. *p*-oxyphénylé par act. de NH³Cl sur le *p*-aminophénol, 4, 308 (*Raschig*). — Form. du dér. *n*-phénylé à part. de la quinone-phényldiimide. Propr., comb. avec la diimine, 4, 690 (*Willstaetter, Moore*).

QUINONE-SULFONIQUE (Ac.). Prépr. et propr. du bis-diazooanil. du dér. dioxy-3.6, 4, 689 (*Henle*).

QUINOTOXINE. Act. de C⁶H⁵NO², 4, 548 (*Rohde, Antonaz*).

QUINOTOXINE (MÉTHYL-). Act. du nitrobenzène sur le sel de Na et sur le dér. isonitrosé, 4, 548, 549 (*Rhode, Antonaz*).

QUINOXALINE. Transf. en ac. pyrazine-dicarbonique, 4, 1013 (*Gabriel, Sonn*).

QUINOXALINE (ÉTHYL-2-ACÉTYL-3-). Prépr. par cond. du trichéto-2.3.4-hexane avec l'*o*-phénylène-diamine. Propr., 4, 687 (*Sachs, Herold*).

QUINOXALINE (MÉTHYL-2.3-) (*Di.*). Prépr., propr., chloroplat., chloraurate, picrate, oxydat., 4, 1013, 1014 (*Gabriel, Sonn*).

QUINOXALINE (NAPHTO-) (α -PHÉNYL-). Form. à part. de l' α . β -naphthazine sym., propr., dér. *o*-carboxylé, 4, 1160 (*Fischer, Schindler*).

— — (β -PHÉNYL-). Form. à part. de l' α . β -naphthazine asym. Propr., dér. *o*-carboxylé, 4, 1160 (*Fischer, Schindler*).

QUINOXALINE (PHÉNYL-2-ACÉTYL-3-). Form. des dér. *o*-méthoxylé et *o*-*p*-diméthoxylé par cond. des méthoxy et diméthoxy-phényltrichétobutanes avec l'*o*-phénylène-diamine. Propr., semicarb., phénylhydrazone, 4, 686, 687 (*Sachs, Herold*).

QUINOYLE (IMINO-) (*Di.*). Ident. avec le bisdiazooanil. de la dioxy-3.6-quinone, 4, 688 (*Henle*).

QUINUCLIDINE (VINYL-3-). Form. du dér. oximiné-6 à part. de l'oxime de la cinchonine. Propr., iodométh., transf. en méroquinène, 4, 1279 (*Rabe*).

R

RADIAL. Nouv. prod. pharm., 4, 1598 (*Flury*).

RADIUM. Poids atom., 3, III. — Act. de l'émanat. sur l'eau, 4, 73 (*Ramsay*). — Prés. dans les sédiments des sources de Baden-Baden, 4, 145 (*Engler, Sieveking*). — Propr. de l'émanation. Vie du radium, radium D, 4, 410, 417 (*Cameron, Ramsay*). — Extract. de Pb radio-actif, 4, 418 (*Hofmann, Wœlfl*). — Subst. mère du Ra, 4, 565 (*Hahn*). — Act. de l'émanat. sur les sol. de Cu, Pb et sur l'eau, 4, 888 (*Cameron, Ramsay*).

RADIOACTIVITÉ. Quelques réflexions en matière de radiologie, 3, 1009 (*Reychler*). — Radioact. de div. eaux thermales et des sédiments des sources de Baden-Baden, 4, 145 (*Engler, Sieveking*). — Radioact. des sources thermales de Wiesbaden, Prés. de He, 4, 201 (*Henrich*). — Radioact. des eaux minérales de Durkheim, 4, 887 (*Ebler*). — Radioact. de Th, sa variation, 4, 1174 (*Mc Coy, Ross*).

RADIOSOL. Nouv. prod. pharm., 4, 1598 (*Flury*).

RADIOTHORIUM. Prés. dans les sédiments des sources de Baden-Baden, 4, 145 (*Engler, Sieveking*).

RAFFINOSE. Prés. dans le taxus baccata, 3, 45 (*Hérissey, Lefébure*). — Réact. color. avec l'huile de sésame, 3, 993 (*Fleig*). — Act. sur les liq. cupro-potassiques, 3, 975, 978 (*Pieraerts*). — Pou. rot. des sol. dans NH_3 , CH_3NH_2 et SO_2 liq., 4, 650 (*Sherry*).

RAMALINELLIQUE (Ac.). Prés. dans les lichens, propr., 4, 1098 (*Zopf*).

RAPPORTS. Voy. PRIX.

RÉFRACTION. Voy. LUMIÈRE.

RÉSACÉTOPHÉNONE. Cond. avec les anh. o-phthalique et succinique, 4, 1324 (*Torrey, Brewster*).

RÉSACÉTOPHÉNONE-CARBONIQUE (Ac.). Purificat., propr., bromophénylhydrazone, éth. méthyl., 4, 1505 (*Liebermann, Lindonbaum*).

RÉSINES. Pou. rot. de div. résines, 3, 877 (*Guigues*). — Anal. de la résine d'abeilles, 4, 59 (*Dieterich*).

— Voy. GAYAC, SANDARAQUE, SCAMMONÉE.

α -RÉSODICARBONIQUE (Ac.). Form. par act. de CO^2NaH et CO^2 sur la résorcine, 4, 790 (*Brunner*).

RÉSORCINE. Act. de l'isocyanate du phényle en prés. d'une trace de Na. Prép. de l'uréthane, 3, 185 (*Vallée*).

— Hydrogénat. catalyt., 3, 233 (*Sabbatier, Mailhe*). — Act. sur la gélatine, 3, 745 (*Lumière, Seyewetz*).

— Réact. avec l'huile de sésame et HCl , 3, 987. — Réact. color. avec les ald. p-oxybenzoïque, cinnamique, 3, 1041 (*Fleig*). — Non fluorescence du dér. sulfoné, 4, 71 (*Kaufmann*). — Cond. avec le benzile, 4, 274 (*v. Liebig*). — Cond. avec le diazobenzène, 4, 309, 310 (*Orndorff, Ray*). — Conduct. électr. des sol. dans HBr , 4, 469 (*Archibald*).

— Prép. de l'éth. diphenyl. par cond. du m-dibromobenzène avec le phénate de K. Propr., 4, 671 (*Ulmann, Sponagel*). — Cond. de l'éth. diméthyl. avec CH_3COCl et AlCl_3 , 4, 686 (*Sachs, Herold*). — Cond. avec le chlorure de diazo-4-phényl-1-méthyl-5-pyrazolone, 4, 719 (*Michaëlis, Kotelmann*). — Act. de CO^2NaH et CO^2 , 4, 790 (*Brunner*).

— Cond. avec les ac p-oxy et p-méthoxy-o-phthalique, hémipinique et oxy-1-naphtoylbenzoïque, 4, 926 (*Friedl, Weizmann, Wyler*). — Copul. avec l'o-diazo- γ -stilbazol, 4, 945 (*Loewensohn*). — Cond. avec la diazo-3-o-phthalhydrazide, 4, 1214 (*Curtius, Hoesch*).

— Act. de l'ozone, 4, 1385 (*Molinari*). — Act. sur le prod. de cond. de la dihydrazide oxalique avec l'éth. acétylatique, 4, 1409 (*Bulow, Lobeck*). — Iodurat. en prés. de borax, 4, 1557 (*Orlof*). — Act. des réact. de Nessler, Sachsse, Knapp, 4, 1653 (*Rosenthaler*).

— (Amino-2). Prép. et propr. de l'éth. diméthyl., dér. div., diazotat., 4, 1618 (*Kauffmann, Franck*).

— (Bromo-nitro-2). Prép. et propr. de l'éth. diméthyl., 4, 1617 (*Kauffmann, Franck*).

— (Bromo-2.4.6-nitro-5) (Tri-). Prép., propr., éth. méthyl.-3 et éthyl.-3, 3, 796 (*Blanksma*).

— (Diazo-2). Prép. de l'éth. diméthyl., cond. avec le β -naphtol, perbromure, 4, 1618, 1619 (*Kauffmann, Franck*).

— (Iodo-2). Prép. et propr. de l'éth. diméthyl., 4, 1619 (*Kauffmann, Franck*).

— (Nitro-2). Méthylat.; dér. diméthyl.: cond. avec le chloral, 4, 1617, 1618 (*Kauffmann, Franck*).

— (Nitro-5). Prép. et propr. des éth. méthyl. et éthyl., 3, 796 (*Blanksma*).

— (Nitro-2.4) (Di-). Prép. des éth. diéthyl. et méthyl.-éthyl. à part. du

- trinitrophénétol. Propr., 3, 798 (*Blanksma*). — Prép. et propr. de l'éth. diméthyl., 4, 1617 (*Kauffmann, Franck*).
- (Nitro-) (Tétra-). Prép., propr., éth. méthyl., act. de NH_3 , 3, 796 (*Blanksma*).
- (Nitro-) (Tri-). Prép. et propr. de l'éth. méthyl., 3, 797. — Prép. et propr. de l'éth. méthyl.-éthyl., 3, 798 (*Blanksma*).
- (Nitro-2.4.6-) (Tri-). Prép. et propr. de l'éth. diméthyl., 4, 1617 (*Kauffmann, Franck*).
- RÉSORCINE (HYDRO-) (Di-). Prép. à part. du γ -acétylbutyrate d'éthyle; réfract. moléc., 3, 426 (*Blaise, Maire*).
- — (MÉTHYL-). Prép. à part. de l'ac. propionyl- γ -butyrique. Propr., dioxime, cond. avec la semicarb., cryoscopie, réfract. moléc., constit., 3, 425, 426, 427 (*Blaise, Maire*).
- — (MÉTHYL-5.5-) (Di-). Prép. et propr. des dér. isonitrés-2 et nitré-2, sels de K et Am du dér. isonitré-2. Dér. aminé-2, chlorh., chloroplat., dér. acétylé, 4, 936, 937 (*Haas*).
- RÉSORCINE (MÉTHYLÈNE-BIS-). Act. de NaOH et Zn pulv., 4, 1616 (*Lieben*).
- RÉSORCINE-DISULFONIQUE (Ac.). Fluorescence des sels, 4, 71 (*Hantzsch*).
- Non fluorescence des sels, 4, 71 (*Kaufmann*); 4, 1601 (*Hantzsch*).
- RÉSORCINE-TRISAZOBENZÈNE-2.4.6. Prép. par cond. de la résorcine avec le diazobenzène. Propr., constit., 4, 309 (*Orndorff, Ray*).
- γ -RÉSORCYLIQUE (Ac.). Form. par act. de CO^+NaH et CO^+ sur la résorcine, 4, 790 (*Brunner*).
- RHAMNOSE. Comb. avec la guanidine. Propr., 4, 113 (*Morell, Bellars*). — Form. par hydrol. du poison du sumac, 4, 815 (*Acree, Syme*).
- RHEUMATINE. Comb. avec BiCl_3 , 4, 1613 (*Vazino, Hartl*).
- RHIZOCARPINIQUE (Ac.). Prés. dans div. lichens, 4, 1233 (*Hesse*).
- RHIZOCARPIQUE (Ac.). Prés. dans div. lichens, 4, 1233 (*Hesse*).
- RHIZOCARPIQUE (NOR-) (Ac.). Form. à part. de l'ac. rhizocarpique, éth. diéthyl., 4, 1233 (*Hesse*).
- RHODAMINE 6 G. Examen ultramicroscopique des sol., 3, 1091 (*Pelet-Jolivet, Wild*).
- RHODANIQUE (Ac.). Voy. THIAZOL (CÉTO-4-TÉTRAHYDRO-THIO-2-).
- RHODIUM. Applic. au développ. de l'image sur AgBr, 4, 411 (*Weisz*). — Dos. électrol. avec anode rotative, 4, 558 (*Langness*). — Chlororhodates et bromorhodates de K, Na, Am, Co, Rb, 4, 1118 (*Gusbier, Hüttlinger*).
- RHODIZONIQUE (Ac.). Form. à part. du triquinoylé. Transf. du sel d'Ag en triquinoylé, 4, 708, 709 (*Heak*).
- RICIN (HUILE DE). Dédoubl. diastatique, 4, 45 (*Hoyer*). — Solub. dans le stéarate de cholestérine, 4, 368 (*Filehne*). — Réduct. électrol., 4, 988 (*Fokine*).
- RICINOLÉIQUE (Ac.). Solub. dans le stéarate de cholestérine, 4, 368 (*Filehmo*).
- RICINOLÉIQUE (PSEUDO-) (Ac.). Solub. dans le stéarate de cholestérine, 4, 368 (*Filehmo*).
- ROCELLINE. Examen ultramicroscopique des sol., 3, 1091 (*Pelet-Jolivet, Wild*).
- ROSANILINE. Fixat. du chlorh. et du sulfate sur laine, 3, 1095 (*Pelet-Jolivet, Andersen*).
- p-ROSANILINE. Cond. avec l'ac. oxynaphtoïque-2.3 en prés. de SO^+NaH , 4, 593 (*Bucherer, Seydel*). — Spectre d'absorpt. de la base et du chlorh., constit., 4, 923 (*Baker*).
- ROSE BENGAL. Infl. sur le pouv. fermentatif de la levure, 4, 1575 (*v. Tappeiner*).
- ROSINDONE (Iso-). Prép. du dér. o-méthoxylé par cond. du nitrosoglycol avec la phényl- β -naphthylamine. Propr., 4, 554. — Prép. et propr. du dér. o-anilidé. Cond. du chlorh. ou du dér. aminé avec l'o-phénylène-diamine, l'o-naphthylène-diamine, 4, 555, 556 (*Fischer, Rømer*).
- — (LEUCO-). Dér. diacétylé; oxydat., 4, 1157 (*Kehrman, Stern*).
- ROSINDONE (LEUCO-). Act. de l'anh. acétique, dér. diacétylé, oxydat., 4, 1157 (*Kehrman, Stern*).
- ROSINDULINE (Iso-). Cond. avec l'o-phénylène-diamine, l'o-naphthylène-diamine, 4, 555 (*Fischer, Rømer*).
- ROSOLIQUE (Ac.). Sensibilité comme indicateur des acides, 4, 1235 (*Salm*).
- ROTLÉRINE. Extract., propr., hydrol. par Ba(OH)₂, réduct., 4, 1634 (*Telle*). — Priorité à son sujet, 4, 1634 (*Thoms*).
- ROTLÉRINE (PSEUDO-). Form. à part. de la rotlérine. Propr., 4, 1634 (*Telle*).
- ROUGE CONGO. Conduct. élect. et examen ultramicroscopique des sol., 3, 1090, 1091 (*Pelet-Jolivet, Wild*).
- ROUGE DE THIO-INDIGO. Voy. INDIGO (THIO-).
- ROUGE NAPHTOL S. Toxicité, 4, 634 (*Meyer*).
- RUBAZONIQUE (Ac.). Réduct. du chlorométhylate, 4, 1090 (*Wrede*).
- RUBAZONIQUE (Iso-) (Ac.). Prép. à part. de l'amino-4-phényl-3-méthyl-pyrazolone-5, propr., chlorométh., 4, 1089, 1090. — Réduct. du chlorométhylate, 4, 1090 (*Wrede*).

RUBIDIUM. Solub. et propr. des formes crist. du bichromate, **3**, **7** (*Wyruboff*); **3**, **481**; **4**, **203** (*Stortenbecker*). — Chal. d'hydrat., **3**, **193**, **228**. — Chal. de dissol. et de form. de Rb^+O , **196**, **228** (*Rengade*). — Prép. et propr. du chloroiridate et des chloroidites, **3**, **759**, **903**, **908**, **909** (*Delépine*). — Chal. de form. et de dissol. du carbonate, **3**, **1001** (*de Forcrand*). — Hyposulfite. Tétrathionate. Hyposulfites doubles de Cu, Ag, Pb, Mg. Hyposulfites doubles ammoniacaux d'Hg, **4**, **90** (*Meyer, Eggerling*). — Prép. et propr. de CuS^+Rb , **4**, **92** (*Biltz, Herms*). — Sulfate double stannique, **4**, **211** (*Weinland, Kühn*). — Niobates chlorés et bromés, **4**, **220** (*Weinland, Storz*). — Densité, **4**, **296** (*Richards, Brink*). — Form. crist. de RbI^+ , **4**, **394** (*Barlow, Pope*). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. isobutyrique dans l'eau, **4**, **831** (*Smirnof*). — Sulfates doubles de Ca, **4**, **836** (*d'Ans, Zeh*). — Dens. et solub. de l'iodate et du periodate, **4**, **906** (*Barker*). — Act. de l'ozone sur $RbOH$, **4**, **967** (*Manchot, Kampschulte*). — Dens. de l'iodure, **4**, **1114** (*Baxter, Brink*). — Prép. et propr. de l'amalgame, **4**, **1116** (*Phail-Smith*). — Chloro et bromorhodates, **4**, **1118** (*Guthier, Huttlinger*). — Rochage des vanadates acides, **4**, **1187**, **1188** (*Prandtl, Murschhauser*). — Viscosité de l'iodure, **4**, **1282** (*Getman*). — Comb. double avec la succiminide et Cu, **4**, **1551** (*Tchougaf*).

RUFIQUEBRACHIQUE (Ac.). Form. par oxydat. du tannin du quebracho par $S^+O^+H^+$, **4**, **920** (*Nierenstein*).

RUTHENIUM. Infl. sur l'ac. de l'ozone sur Ag, **4**, **431** (*Manhot, Kampschulte*). — Comb. ammoniacoruthéniques, **4**, **900** (*Werner*). — Dos. dans les alliages de Pt, **4**, **1102** (*Orlow*).

SABINÈNE. Propr., act. de HCl, de SO^+H^+ , chlorh., **4**, **24** (*Wallach*). — Constit., **4**, **26** (*Semmler*). — Cto physiques. Act. des hydracides, **4**, **710** (*Wallach*). — Prés. dans l'essence de pilea, **4**, **812**. — Act. de HCl, monochlorh., transf. en dihydroterpinène, **4**, **810**, **811** (*Semmler*).

SACCHARINE. Sel de quinine, **4**, **1313** (*Kiliani, Loeffler, Matthes*).

SACCHARINE (Iso-). Sel de quinine, **4**, **1313** (*Kiliani, Loeffler, Matthes*).

SACCHARINE (Méta-). Sel de quinine, **4**, **1313** (*Kiliani, Loeffler, Matthes*).

SACCHARINE (Para-). Sel de quinine, **4**, **1313** (*Kiliani, Loeffler, Matthes*).

SACCHARIQUE (Ac.). Transf. en diald. tartrique par électrol., **4**, **1312** (*Neuberg*).

SACCHARIQUE (Epi-) (Ac.). Form. par oxydat. de l'ac. nucléique, **4**, **532**, **1333**. — Form. par hydrol. de l'ac. nucléique, **4**, **1442** (*Steudel*).

SACCHARIQUE (Iso-) (Ac.). Oxydat., transf. en ac. α - γ -dioxyglutarique, **4**, **231** (*Kiliani, Matthes*).

SACCHARIQUE (Para-) (Ac.). Form. probable par oxydat. de l'ac. nucléique de poisson, **4**, **48** (*Steudel*). — Propr., sels de Ba et Mg, **4**, **1313** (*Kiliani, Loeffler, Matthes*).

SACCHAROPENTOSÉS. Oximes des dér. méta et penta; propr., **4**, **1313** (*Kiliani, Sautermeister*).

SACCHAROSE. Prés. dans le Bourgou, **3**, **740** (*Perrot, Tassilly*). — Act. sur les liq. cupropotassiques, **3**, **975**, **978** (*Pieraerts*). — Réact. color. avec l'huile de Sésame, **3**, **993** (*Fleig*). — Infl. de l'acétate de Pb sur la rotation, **4**, **300** (*Bates, Blake*). — Rech. dans les semences végétales, **4**, **340** (*Schulze*). — Inversion par le nitrate mercurique acide, **4**, **560** (*Cochran*). — Déféc. des sucres bruts par le sous acétate de Pb anh., **4**, **560** (*Horne*). — Sapidité, **4**, **564** (*Becker, Herzog*). — Pou. rot. des sol. dans NH^+ , ClP^+NH^+ et SO^+ liq., **4**, **650** (*Sherry*). — Fermentat. lactique, **4**, **659** (*Buchner, Meisenheimer*). — Solub. dans l'alc. aq. **4**, **739** (*Herz, Anders*). — Etude cinétique de l'inversion, **4**, **747** (*Acree, Johnson*). — Pression osmotique et cryoscopie des sol., **4**, **747**, **743** (*Morse, Frazer*). — Polarimétrie. Infl. du sous-acétate de Pb, **4**, **878** (*Watts, Tempamy*). — Caractérisat. du glucose en prés. de saccharose, **4**, **1021** (*Hinkel, Sherman*). — Affinité de fusion en sol. dans l'alc. isobutylique, **4**, **1281** (*Bronstedt*). — Dos. volum., conservat. de la liq. de Fehling, **4**, **1653** (*Watts, Tempamy*).

SAFRANINE. Comb. avec le ponceau crist., le jaune de naphthol S. Act. des mat. adsorbantes sur ces comb., **3**, **525**, **526** (*Pelet-Jolivet*). — Examen ultramicroscopique des sol., **3**, **1091** (*Pelet-Jolivet, Wild*). — Fixat. des chlorh., sulfate, phos-

- phate et de la base sur laine, **3**, 1095 (*Pelet-Jolivet, Anderson*).
- SAFRANINE (PHÉNO-) (*n*-PHÉNYL-). Form. du dér. anilidé par cond. de l'azophénine avec la *p*-phénylèno-diamine, propr., **3**, 149, 186 (*Barbier, Sisley*).
- SAFRANINE (TOLU-). Mécanisme de form., **4**, 1408 (*Bucherer*).
- SAFRANOL. Act. de NH^+OH sur l'éth.; étude du dér. *o*-aminé, **4**, 551 (*Fischer, Rømer*).
- SAFROL. Prés. dans l'essence de muscade, **4**, 1907 (*Porver, Salway*).
- SAFROL (HYDRO-) Di-). Act. de PCl_5 . Form. du dér. dichloré, act. de l'eau, **3**, 508 (*Delange*).
- SAFROL (ISO-). Act. de Br, **4**, 244 (*Høring*).
- (Bromo-). Form. à part. du dibromure, propr., **4**, 244 (*Høring*).
- (Bromo-) Di-). Form. à part. du dibromure, propr., **4**, 244 (*Høring*).
- (Bromo-) (Tri-). Prép. et propr. du dibromure; form. à part. du dibromure, propr., act. de KOH alc., prép. et propr. de l'oxyde, **4**, 244, 245 (*Høring*).
- SAFROL (ISODIHYDRO-). Prép. et propr. du dér. dibromé, **4**, 244. — Form. du dér. tribromo- α -acétoxy- β -bromé à part. du dibromure du tribromisafrol, propr.; transf. en dér. tribromo- α -bromo- β -acétoxyé, oxyde de tribromisafrol et tribromisafrolglycol, **4**, 245 (*Høring*).
- SAFROL (PSEUDO-). Prép. par cond. de l'éth. pipéronylique avec CH^+Mgl . Propr., réduct., act. de I, de HgO , **3**, 735 (*Behal, Tiffeneau*).
- SAFROL-GLYCOL (ISO-). Form. du dér. tribromé à part. du dibromure de tribromisafrol, propr., oxydat., **4**, 245 (*Høring*).
- SAIODINE. Syn. Sel de Na de l'ac. iodo-bénique.
- SALAMIDE. Composit, **4**, 1598 (*Flury*).
- SALAZININIQUE (Ac.). Form. à part. de l'ac. salazinique, **4**, 1097 (*Zopf*).
- SALAZINIQUE (Ac.). Prés. dans div. lichens, dér. acétylé; transf. en ac. salazinique, **4**, 1097 (*Zopf*).
- SALICINE. Destinée dans l'org., **4**, 1581 (*Omi*); **4**, 1582 (*Kusumoto*).
- SALICYLURIQUE (Ac.). Synthèse; propr., sel d'Ag, **4**, 315 (*Bondi*).
- SALIVE. Prés. et origine des nitrites dans la salive buccale. Absence de nitrites et prés. de nitrates dans la salive pure. Transf. des nitrates en nitrites dans la cavité buccale, **3**, 47, 54, 212-217 (*Villo, Mestrezat*). — Origine du pouvoir saccharifiant, **3**, 339, 531, 711 (*Mestrezat*). — Infl. de la dialyse et des sels minéraux sur l'act. du ferment amylolytique, **3**, 470 (*Guyenot*).
- SAMARIUM. *m*-Nitrobenzène-sulfonate. Propr., applic. à la sép. de Gd, **4**, 218, 219 (*Holmberg*). — Prép. et propr. du silicate, **4**, 758 (*Gerstein*). — Sép. par fractionnement du bromate, **4**, 836, 1115 (*James*). — Extract. de l'orthite, **4**, 1035 (*Bel-tendorf*).
- SAMBUNIGRINE. Hydrol. en ac. phénylglycolique droit et gauche, **3**, 222 (*Bourquelot, Herissey*).
- SANDARACINOLIQUE (Ac.). Extract. de la sandaraque. Propr., **4**, 1639 (*Tschirch, Wolff*).
- SANDARACIQUE (Ac.). Extract. de la sandaraque; propr., **4**, 1638, 169 (*Tschirch, Wolff*).
- SANDARAPIMARIQUE (Ac.). Extract. de la sandaraque; propr., **4**, 1639 (*Tschirch, Wolff*).
- SANDARAQUE. Constituants, **4**, 1639 (*Tschirch, Wolff*).
- SANG. Pigment jaune du sang des nouveau nés, **3**, 174 (*Riffi, Galli*). — Rech. de l'urobiline dans le sérum, **3**, 231 (*Monod, Morel*). — Infl. de div. sels sur la coagul. du sérum de bœuf, **3**, 290 (*Pauly*). — Dos. de $\text{C}^{14}\text{H}^+\text{Cl}$, **3**, 348 (*Niclot, Camus*). — Act. des sulfites sur la sérine du sang, **3**, 568 (*Rey, Pailhade*). — Lipoides du sang de cheval, **3**, 719 (*Icovesco*). — Réact. du sang au gayac; emploi de l'essence de térébenthine, applic., **4**, 44 (*Schumm*). — Coeff. d'absorpt., **4**, 46 (*Aron, Mueller*). — Rech. sur la coagul. du sang de homard, **4**, 51 (*Loeb*). — Degrad. des polypeptides par les globules sanguins de cheval, **4**, 351 (*Abderhalden, Deetjen*). — Origine de l'ac. urique dans le sang des goutteux, **4**, 355 (*Bloch*). — Pt. de congél. et conduct. électr. du sang de poule. Infl. de NaCl , **4**, 361 (*d'Errico*). — Infl. de la temp. sur la teneur en sucre, **4**, 366 (*Emden, Luthje, Liefmann*). — Hydrol. de la fibrine, **4**, 374 (*Abderhalden, Voitinovici*). — Rech. par la réact. du gayac, **4**, 938 (*Bollanah*). — Vit. de réact. de l'opsonine avec les globules rouges, **4**, 1023 (*Barratt*). — Constituants organiques du sérum, **4**, 1334 (*Letsche*). — Act. du froid sur les globules rouges, **4**, 1345 (*Olivi*). — Prés. des ac. protéiques, **4**, 1358 (*Browinski*). — Teneur en albumoses, **4**, 1371, 1373 (*Freund*). — Changement de solab. des mat. protéiques du sérum, **4**, 1372 (*Vandevelde*). — Prés. des albumoses, **4**, 1377 (*Abderhalden*).

- Déterm. du sucre, 4, 1390 (*Bang*). — Rech. sur le sucre du sang, 4, 1391 (*Rona, Michaelis*). — Contrib. à l'ét. des subst. qui rendent toxique un sang d'espèce différente, 4, 1444 (*Leffmann*). — Lysinogène des globules sanguins, 4, 1445 (*Takaki*). — Act. du sérum sur l'hémolyse biliaire, 4, 1450 (*Bayer*). — Propr. du sérum de lapin après ingestion d'ac. salicylique, 4, 1577. — Act. de la pepsine et de la trypsine sur le sérum, 4, 1580, 1581 (*Jacoby*). — Teneur en albumose du sang, du plasma et du sérum, 4, 1582 (*Abderhalden*). — Act. que des corps. sol. dans les lipoides exercent sur les globules rouges, 4, 1584 (*Traube*). — Le globule rouge et son contenu, 4, 1585 (*Traube, Goldenthal*). — Mécanisme de l'act. hémolytique de la saponine, 4, 1588 (*Meyer*). — Sur le reste azoté du sang, 4, 1588, 1589 (*Hohlweg, Meyer*).
- SANTAL (ESSENCE DE BOIS). Densité, 4, 349 (*Lohr*).
- SANTALAL. Form. par oxydat. chromique du santalol. Propr., semicarb., oxime, 4, 271 (*Semmler, Bode*).
- SANTALANE (TÉRÉ-). Prépr., propr., 4, 813 (*Semmler, Bartelt*). — (HYDRO-) (DI-) Prépr., propr., 4, 813 (*Semmler, Bartelt*).
- γ-SANTALÈNE. Form. à part. du chlorure de santalyle. Propr., 4, 271 (*Semmler, Bode*).
- SANTALIQUE (Ac.). Prépr. à part. du santalal, propr., éth. méthyl., 4, 271 (*Semmler, Bode*).
- SANTALIQUE (TÉRÉ-) (Ac.). Eth. méthyl., réduct.; fixat. de HCl. Constit., 4, 812, 813 (*Semmler, Bartelt*). — (HYDRO-) (DI-) (Ac.). Prépr. à part. de l'ac. hydrochlorotérésantalique; propr., éth. méthyl., 4, 813 (*Semmler, Bartelt*).
- SANTALOL. Oxydat., réduct., isomérisat., act. de KOH, 4, 271, 272, 273 (*Semmler, Bode*).
- SANTALOL (BICYCLO-). Prépr. à part. du santalol, propr., 4, 273 (*Semmler*).
- SANTALOL (HYDRO-) (DI-). Form. du dér. dioxy par oxydat. du santalol, 4, 271 (*Semmler, Bode*).
- SANTALOL (TÉRÉ-). Prépr. par réduct. de l'éth. térésantalique. Propr., acétate, chlorure, 4, 813 (*Semmler, Bartelt*).
- (HYDRO-) (DI-). Prépr. à part. de l'éth. dihydrotérésantalique. Propr., chlorure, 4, 813 (*Semmler, Bartelt*).
- SANTALYLE (Chlorure). Prépr. à part. du santalol. Propr., réduct., 4, 271 (*Semmler, Bode*).
- SANTOGÉNIQUE (Oxy-). Voy. SANTONEUX.
- (Oxy-) (DI-) (Ac.). Constit., 4, 521 (*Klein*).
- SANTONEUX (Ac.). Réact. color. avec SO^4H^2 et FeCl^3 , 4, 521 (*Klein*).
- SANTONINE. Bromurat. Propr. du dér. monobromé, du dibromure, réact. color. avec SO^4H^2 et FeCl^3 , 4, 520, 521 (*Klein*). — Bromurat., dibromure, hydroperbromure. Dér. monobromé et monochloré, 4, 1229, 1230. — Ferrocyanure, cobaltcyanure, 4, 1639 (*Wedekind*).
- SANTONINE (DESMOTROPO-) (Ac.). Form. à part. de l'ac. santonique, 4, 1639 (*Wedekind*).
- SANTONINE-SULFONIQUE (Ac.). Prépr., sel de Na, 4, 1639 (*Wedekind*).
- SANTONIQUE (Ac.). Constit., act. de HCl, 4, 1639 (*Wedekind*).
- SAPONIFICATION. Théorie, 4, 79, 774 (*Stritar, Fanto*).
- SAPONINE. Emulsion avec l'huile de paraffine, 4, 1028 (*Pickering*). — Mécanisme de l'act. hémolytique, 4, 1588 (*Meyer*). — Saponine de l'écorce et des fruits d'*Ociceras majus*; propr., dér. acétylé, 4, 1634, 1635 (*Weiss*). — Saponine du *sapindus rarak* D.C., propr., dér. monoacétylé, 4, 1636 (*May*).
- SAPOZON. Compos., 4, 1597 (*Flury*).
- SARCOSINE. Form. par oxydat. du méthylamino-4-diméthyl-3,3-hexylglycol-1,5, 4, 108 (*Kohn, Schlegl*). — Prépr. du chlorh. de l'amide, transf. en phényl-4-méthylhydantoïne, 4, 716, 717 (*Gabriel*). — Destinée dans l'organisme, 4, 1364 (*Friedmann*).
- SATIVIQUE (Ac.). Voy. STÉARIQUE (Oxy-) (Tétra-).
- SAVONS. Rech. physico-chimiques sur les savons considérés comme colloïdes, 3, 1007 (*Mayer, Schaeffer, Terroine*). — Emulsion avec l'huile de paraffine, 4, 1028 (*Pickering*).
- SCAMMONÉE (RÉSINE DE). Anal., falsificat., 3, 872 (*Guigues*).
- SCANDIUM. Prés. dans la gadolinite, 4, 1035 (*Bettendorf*).
- SCOPOLAMINE. Prés. dans les *datura alba* et *arborea*, 4, 1647 (*Schmidt*).
- SCOPULARIQUE (Ac.). Extract. des lichens, propr., dér. acétylé, 4, 1097 (*Zopf*).
- SCYLLITE. Propr., dér. hexacétylé, 4, 1509 (*Muller*).
- SÉBACIQUE (Ac.). Transf. en cyclonanonane, 4, 808 (*Zolinsky*); 4, 809 (*Willstaetter, Kametaka*). — Coeff. de partage, c^o d'équil., conduct. des sol. salines, 4, 1286 (*Chandler*). — Act. sur le diabète phloridzique, 4, 1362 (*Baer, Blum*).

- (*Oxy-2.9*) (*Di-*) (*Ac.*). Transf. en dialdéhyde subérique, 4, 906 (*Lesueur*).
- SÉCALAMINO-SULFONIQUE (*Ac.*). Extract. du seigle ergoté. Propr., 4, 1635, 1636 (*Kraft*).
- SÉCALONIQUE (*Ac.*). Extract. du seigle ergoté. Propr., 4, 1635 (*Kraft*).
- SÉLÉNIO-Comb. du sélénure d'Ag avec ceux de As, Sb, Bi, 3, 1178 (*Pélabon*). — Act. de la lumière et de la chaleur, 4, 148 (*Marc*). — Prép. et propr. de l'ac. $4\text{SeO}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$, $4\text{H}_2\text{O}$. Vanadisélénites de K, Am, Li, Na, 4, 208, 209, 210 (*Prandtl, Lustig*). — Act. de SOCl_2 et SO_2Cl_2 sur Se et SeO_3 , 4, 294 (*Lenher, North*). — Prép. de SeN par act. de NH_3 sur SeO_2Cl_2 , 4, 294 (*Lenher, Wolessensky*). — Act. sur Ar à haute temp., 4, 419 (*Cooke*). — Courbe de F des mél. Se-Na, 4, 472 (*Mathewson*). — Dist. fractionnée dans le vide cathodique d'un mél. de Se + S + Te, 4, 768 (*Damm, Kraft*). — Séléniate d'In et séléniate double d'In-Cs, 4, 1115 (*Mathers, Schluederberg*). — Dens. de vap., 4, 1172 (*Wartenberg*). — Infl. de Se colloïd. sur la sécrétion gastrique, 4, 1376 (*Feigl, Rollott*). — Infl. de Se colloïd. sur l'act. de la pepsine sur l'édénine, 4, 1377 (*Pincussohn*).
- SELS. Hydrolyse des sels, 3, 4, 51, 86 (*Rosenstichl*). — Réact. entre les sels solides, 4, 396 (*Perman*). — Dissoc. électrol. des sels fondus, 4, 644, 645 (*Lorenz*); 4, 645 (*Arndt*). — Dessicat. de div. sels dans le vide cathodique, 4, 756 (*Kraft*). — Act. sur les mél. de liquides, 4, 1025 (*Smirnov*). — Sels d'oxoniuns inorganiques anormaux, 4, 1199 (*Werner*). — Hydrates en sol. aq., 4, 1284 (*Biltz*); 4, 1284 (*Jones*). — Constit. des sels minéraux basiques et des sels complexes de même structure, 4, 1303 (*Werner*). — Act. des sels neutres sur l'irritabilité et les réact. électr. des muscles et des nerfs, 4, 1360 (*Hæber*).
- SEMICARBAZIDE. Act. sur la méthylvinylcétone. Act. sur div. cétones β -chloréthylées; semicarb. de ces cétones, transf. en carbamylpyrazolines, 3, 273, 274, 275 (*Maire*). — Semicarb. de l'ald. *p*-méthoxy-hydratropique, 3, 319 (*Béhal, Tiffeneau*). — Cond. avec le propionyl-1-diacétyl-3.3-propane, 3, 241 (*Blaise, Maire*). — Semicarb. de la β -naphtylphénylcétone, 3, 739 (*Perrier, Caille*). — Semicarb. de la diméthoxy-2.5-benzald., 4, 10 (*Kauffmann, Burr*). — Semicarb. de l'ald. cyclohexylecarbonique, 4, 169 (*Zelinsky, Gull*). — Act. sur la carbodiphénylimide, 4, 231 (*Busch, Brandt*). — Pt de f. de la semicarbazone pélagonique, 4, 433 (*Harries, Tork*). — Cond. avec l'isonitroso-acétylactone, 4, 600 (*Sachs, Asleben*). — Act. sur l'ac. camphoroxalique, 4, 806 (*Tingle, Robinson*). — Fixat. sur div. comb. non saturées, 4, 1129 (*Rupe, Hinterlach*). — Der. trichloracétyl, 4, 1613 (*Spiegel*).
- SEMICARBAZINO- α -PROPIONIQUE (*Ac.*). Prép. et propr. du nitrile du dér. α -carboxylé, 4, 779 (*Acree*).
- SÉRINE. Act. de l'ozone, 4, 332 (*Harries, Langheld*). — Form. par hydrol. de la kératine, de la fibrine, 4, 374, 375 (*Abderhalden, Voitiavici*). — Electrol., 4, 1312 (*Neuberg*). — Infl. sur le dédouble. diastatique de la glycyltyrosine, 4, 1338 (*Abderhalden, Gigon*). — Form. par hydrol. de l'ordénine, 4, 1352 (*Kleinschmitt*). — Dédouble. par la levure, 4, 1378 (*Ehrlich*). — Dégradat. de l'anb. dans l'org., 4, 1441 (*Abderhalden*). — Constit. transf. en ac. glycérique, 4, 1482 (*Fischer, Jacobs*). — Form. de l'isom. l par hydrol. de la soie, propr., anb., 4, 1483 (*Fischer*). — Transf. en ac. α -amino- β -chloropropionique, 4, 1484 (*Fischer, Raske*).
- Voy. SANG.
- SÉRINE (ISO-). Form. par oxydat. de l'ald. aminolactique, 4, 434 (*Wohl, Schweitzer*). — Electrol., 4, 1312 (*Neuberg*). — Dér. benzoylé et sels de Ba et Cu. Dédouble. au moyen de la brucine, propr. des benzoyl-isosérines stéréoisom., 4, 1482 (*Fischer, Jacobs*).
- SÉRYLSÉRINE. Form. à part. de l'anb. de la sérine, 4, 1483 (*Fischer*).
- SÉSAME (HUILE DE). Réact. color. avec div. ald. arom., 3, 984-991. — Réact. color. avec div. sucres et HCl, 3, 992 (*Fleig*). — Réact. de Baudouin sur l'huile rance, 4, 340 (*Lauffs, Huismann*).
- SILICANE (BENZYLÉTHYL-DIPROPYL-). Transf. en dér. sulfoné, 4, 867 (*Marsden, Kipping*).
- SILICANE (PHÉNYL-) (TRI-). Prép. à part. du bromure de triphénylsilicium. Propr., 4, 41 (*Ladenburg*).
- SILICANE (PHÉNYLÉTHYL-) (TRI-). Prép. par act. de Zn-éthyle sur le bromure de triphénylsilicium. Prop., 4, 41 (*Ladenburg*). — Propr., 4, 868 (*Marsden, Kipping*).
- SILICANE (PHÉNYLÉTHYL-) (TRI-). Propr., 4, 868 (*Marsden, Kipping*).
- SILICANE-SULFONIQUE (BENZYLÉTHYL-

- DIPROPYL-) (Ac.). Prép., sels de l-menthylamine, cinchonidine, quinine, **4**, 867 (*Marsden, Kipping*).
- SILICIQUE (Ac.). Prép. des ac. silicotungstiques et silicodécitungstiques. Propr. des silicotungstate et tungstosilicate de K, réact. avec div. alcaloïdes. Propr. du silicodécitungstate d'Am, **3**, 102, 105, 106, 107 (*Copaux*). — Pouv. catalyseur déshydrat. de SiO^2 plus ou moins calcinée vis à vis des alcools, **3**, 183, 197, 823. — Emploi des sels comme déshydratants catalyt., **3**, 565, 636 (*Senderens*). — Act. de SiO^2 sur l'ac. ammoniacal, **3**, 568 (*Sabatier, Mailhe*). — Anal. de la chlorophyllite du Vizézy, **3**, 724. — Anal. de div. orthoses. Exist. d'un feldspath sodique monoclinique isom. de l'orthose, **3**, 894 (*Barbier, Prost*). — Prép. et propr. du sel double de Th et K crist., **3**, 1003 (*Duboin*). — Sép. de TuO^2 , **3**, 1109 (*Nicolardot*). — Adsorption des sulfates par les silicates, **4**, 379 (*Rohland*). — Pt de f. de div. feldspaths et de leurs mél., **4**, 393 (*Day, Allen*). — Passage de He à travers les parois de silico, **4**, 417 (*Cameron, Ramsay*). — Dos. dans les minerais, **4**, 609, 610 (*Dean*). — Rech. de la silice colloïd., **4**, 726 (*Hermann*). — Dos. de Al dans les silicates, **4**, 727 (*Hinrichsen*). — Prép. et propr. de div. silicates. Pt de f. et de transform. du quartz, **4**, 756 (*Gerstein*). — Sép. de TuO^2 , **3**, 892 (*Defacqz*). — Sép. de Si, **4**, 1102 (*Limmer*). — Dissoc. des silicates fondus, **4**, 1114 (*Daelter*). — Comb. avec les alcalis; dissol. dans NaOH , CO^2Na^2 , prép., des sels de Na crist., **4**, 1177, 1178 (*Jordis*). — Silicates d'Al, **4**, 1178 (*Ulffers*). — Silicates de Fe, **4**, 1178, (*Jordis*). — Chal. spécif. et chal. de vap. de l'éth. méthyl., **4**, 1310 (*Kahlenberg, Kœnig*).
- SILICIQUE (FLUO-) (Ac.). Applic. à la recherche de Ba en prés. de Sr, **3**, 484 (*Caron, Raquet*). — Emploi des sels comme déshydratants catalyt., **3**, 565 (*Senderens*). — Dos., **4**, 334 (*Hönig*). — Poids spécif. des sels isomorphes de Ni, Co, Cu, Zn, **4**, 883 (*Gossner*).
- SILICIUM. Prép. de l'iode Si^4 , **3**, 12 (*Guichard*). — Infl. sur la form. du graphite dans les fontes, **3**, 219 (*Guillet*). — Siliciures de Tuet Mo, **3**, 577 (*Defacqz*). — Prép. et propr. de Si^2Ca^2 , **3**, 619 (*Hackspil*). — Anal. des ferro-siliciums au moyen de S^2Cl^2 , **3**, 1109 (*Nicolardot*). — Comb. avec Pd, **3**, 1178 (*Lebeau, Jolibois*). — Courbe de f. et propr., des alliages Cu-Si, **4**, 153 (*Rudolf*). — Prép. et propr. des siliciures de Mo, Tu, Ta, **4**, 473 (*Hœnigschmidt*). — Alliages Si-Sb, **4**, 766 (*Williams*). — Anal. du Si commercial, sép. de SiO^2 , **4**, 1102 (*Limmer*). — Dissol. du ferrosilicium dans le fluorure double de Cu et Am, **4**, 1103 (*Haas*). — Chal. spécif. et chal. de vap. de SiCl^4 , **4**, 1310 (*Kahlenberg, Kœnig*).
- SILICIUM (PHÉNYL-) (Di-). Prép. et propr. du dibromure. Act. du zinc-éthyle, **4**, 41 (*Ladenburg*).
- SILICIUM (PHÉNYL-) (TÉTRA-). Act. de Br, **4**, 40 (*Ladenburg*).
- SILICIUM (PHÉNYL-) (Tri-). Prép. et propr. du bromure. Transf. en triphénylsilicol. Act. du zinc-éthyle, **4**, 40, 41 (*Ladenburg*).
- SILICIUM (PHÉNYL-DIÉTHYL-) (Di-). Prép., propr., **4**, 41 (*Ladenburg*).
- SILICOL (PHÉNYL-) (Tri-). Prép. à part. bromure de triphénylsilicium, propr., acétate. Dér. trisulfoné et trinitrosulfoné, **4**, 40, 41 (*Ladenburg*).
- SILICON. Form. à part. de Si^2C^2 , **3**, 621 (*Hackspil*).
- SILICYLE (PHÉNYLÉTHYL-) (Di-). Propr. du chlorure et de l'oxyde, **4**, 868 (*Marsden, Kipping*).
- SILVATIQUE (Ac.). Prés. dans les lichens. Propr., act. de HI, **4**, 1231 (*Hesse*).
- SILVATIQUE (NOR-) (Ac.). Form. à part. de l'ac. silvatique, propr., **4**, 1232 (*Hesse*).
- SITOSTÉRINE. Ident. avec la phytostérine, **4**, 1477 (*Windaus, Hauth*).
- SODIUM. Hydrol. du carbonate et du borate, **3**, 87, 88 (*Rosenstiehl*). — Act. de l'hydrate tungstique et du tungstate sur le silicate. Prép. du silicotungstate de Na, **3**, 104 (*Copaux*). — Roch. et dos. de traces de Zn en prés. de Na, **3**, 114 (*Bertrand, Javillier*). — Chal. d'hydrat., **3**, 192, 193, 228 (*Rengade*). — Chaleur de dissol. et de form. de Na^2O , **3**, 195, 196, 228 (*Rengade*). — Infl. de div. sels sur le pouv. catalyt. déshydratant, vis à vis des alcools, de SiO^2 et Al^2O^2 , **3**, 202 (*Senderens*). — Act. de Na^2O^2 sur Au, aurate, **3**, 220 (*Meyer*). — Compression du phosphore, **3**, 344 (*Spring*). — Pulvérisat., emploi comme agent de dessic., **3**, 353 (*Matignon*). — Hydrol. des sol. des aluminates et zincates, **3**, 478 (*Muller, Brot*). — Electrol. du chlorure, **3**, 532-543. — Act. de NaOCl sur div. métaux, **3**, 537 (*Brochet*). — Prép. et propr. des propyl, isobutyl, phényl, diméthyl et diisobutylthiosulfocarbamates, **3**, 643, 649.

650. — Prép. et propr. du chloroiridate et du chloroiridite, **3**, 759, 903, 904, 998 (*Delépine*). — Falsificat. de l'arséniate, **3**, 888 (*Fonsses-Diacon*). — Exist. d'un feldspath sodique monoclinique isom. de l'orthose, **3**, 894 (*Barbier, Prost*). — Act. des sol. du sulfate et du chlorure sur l'oxalate de Pb, **3**, 930-933 (*Gantoni, Mauri*). — Ferripyrophosphate simple et ammoniacal, **3**, 1002 (*Pascal*). — Infl. des azotate et chlorure sur la solub. de la gélatine, **3**, 1055 (des *Bancels*). — Electrol. de NaCl; théorie du procédé à cloche, **3**, 1057, 1061 (*Brochet*). — Act. de K sur NaOH, de Na sur KOH. Prép. et propr. des alliages NaK² et NaK, **3**, 1129, 1130 (*Jaubert*). — Act. de NaOH conc. sur le lait, sur la caséine et sur l'ovalbumine additionnées de lactose, **4**, 43 (*Krueger*). — Act. de CO² sur le sulfure et de H²S sur le carbonate, **4**, 55 (*Börl, Rittener*). — Sulfate double sodique, **4**, 65 (*Bell*). — Solub. de CaCl², CaCO³, CaSO⁴ dans les sol. de NaCl et SO⁴Na². Sulfate double calcique, **4**, 66 (*Cameron, Bell, Robinson*). — Act. des rayons cathodiques sur le chlorure, le nitrate et le sulfate, **4**, 73 (*Sterba*). — Nitrilodithiophosphate, **4**, 88 (*Stock*). — Comb. moléc. du phosphate monosodique avec le sulfate, **4**, 89 (*Spring*). — Caustificat. de CO²Na² par CaO, **4**, 143 (*Walter*); **4**, 143 (*Wegscheider*). — Carbonate double de Ca, **4**, 143 (*Wegscheider; Walter*). — Solub. de SO⁴Ca dans les sol. de NaCl, **4**, 156 (*Cameron*). — Hydrol. du phénate, **4**, 199, 200 (*Naumann, Muller, Lantelme*). — Sulfate mixte de Ca, **4**, 202 (*d'Ans*). — Vanadisélénites div., **4**, 209, 210 (*Prandtl, Lustig*). — Act. du bioxyde sur les sels de Cu, **4**, 212 (*Moser*). — Hydrol. du palmitate, **3**, 225 (*Cohn*); **4**, 225 (*Holde, Schwarz*). — Dos. des lessives alcalines étendues, partiellement carbonatées, **4**, 284 (*Lo Blanc*). — Sép. de Mg, **4**, 285 (*Browning, Drushel*). — Densité, **4**, 296 (*Richards, Brink*). — Prép. de l'amalgame, **4**, 298 (*Smith, Withrow*). — Anal. du peroxyde, **4**, 334 (*Niemeyer*). — Etat du sulfate dans le verre et les tuiles, **4**, 379 (*Rohland*). — Courbes de refroid. de NaCl fondu, **3**, 387 (*Plato*). — P^e de f. des mél. d'anorthite et d'albite, **4**, 393 (*Day, Allon*). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. picrique dans l'eau, **4**, 397 (*Levin*). — Equil. des syst. H²O, CrO³, Na²O, **4**, 428

(*Schreinemakers*). — Solub. et p^e de transition des hydrates de CO²Na², **4**, 466 (*Wells, Mc Adam*). — Courb. de f. des mél. de SeNa, **4**, 472 (*Mathewson*). — Emploi de Na²CrO⁴. 10H²O comme solvant en cryoscopie. C^o cryosc., **4**, 563, 750 (*Livingston, Morgan, Benson*). — Phosphate double de Cr, **4**, 570 (*Cohen*). — Cond. élect. du métaphosphate en sol. dans B²O³ fondu, **4**, 645 (*Arndt*). — Effet de l'acéto-
tone sur le nombre de transport de NaCl en sol. aq., **4**, 647 (*Lewis*). — C^o de dissoc. du caséinate, **4**, 647 (*Robertson*). — P^e de transition du sulfate, **4**, 648 (*Dickinson, Muller*). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, **4**, 731 (*Mc Cutcheon*). — Sép. électrol. de Ca et Mg, **4**, 731 (*Lakens, Smith*). — Caustificat. du carbonate. Equil. des syst. CO²Ca-CO²Na²-H²O et CO²Ca-CO²Na²-NaOH-H²O, **4**, 733 (*Wegscheider*). — Cryoscop. de div. sels de Na dans ClO³Na fondu, **4**, 738 (*Lewy, Foote*). — Solub. de NaCl dans les mél. eau+alc., eau+glycérine, **4**, 739, 740 (*Herz, Anders*). — Courbe de solub. dans NH³ liq., **4**, 741 (*Kraus*). — Act. de l'amalgame sur les sol. salines de K, Li, Sr, Ca, Ba, Mg, **4**, 741 (*Phail-Smith*). — Temp. de dissoc. de CO²NaH et de B²O³Na². 10H²O, **4**, 746 (*Horn*). — Emploi de Na²O² dans le calorimètre de Parr, **4**, 752 (*Parr*). — Dessic. de div. sels dans le vide cathodique, **4**, 756 (*Kraft*). — Prép. de la leucite sodique, densité, **4**, 757 (*Gerstein*). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. isobutyrique dans l'eau, **4**, 834 (*Smirnov*). — Form. par act. de l'émanation du Ra sur les sol. des sels de Ca, **4**, 888 (*Cameron, Ramsay*). — Carbonates doubles de Ca, **4**, 883 (*Buetschli*). — Dens. du periodate, **4**, 966 (*Barker*). — Act. de l'ozone sur NaOH, **4**, 967 (*Manchot, Kampschulte*). — Nitrites doubles mercuriques, **4**, 1039 (*Ray*). — Abais^s moléc. et conduct. élect. des sol. de NaBr, **4**, 1105 (*Jones, Pearce*). — Dens. de l'iode, **4**, 1114 (*Baxter, Brink*). — Prép. et propr. de l'amalgame, **4**, 1116 (*Phail-Smith*). — Chlororhodate, **4**, 1117 (*Gutbier, Huttlinger*). — Dens. de vap. de NaCl à haute temp., **4**, 1172 (*Wartenberg*). — Prép. des silicates crist., **4**, 1178 (*Jordis*). — Rochage des vanadates ac., **4**, 1187, 1188 (*Prandtl, Murschhauser*). — Chal. de dissol. de NaCl, **4**, 1281 (*Bronstedt*). — Conduct. des sol. de NaI dans les alc. méthyl., éthyl., propyl. aqueux

- et dans les mél. de ces alc. **4**, 1289 (*Jones, Lindsay, Carroll*). — Le p^e de transform. de NaBr.2A₂ comme p^e fixe en thermométrie, **4**, 1294 (*Richards, Wells*). — Mél. isomorphes du sulfate avec K²SO₄, **4**, 1301 (*Barschall*). — Non exist. de NaNH₂, **4**, 1301 (*Kraus*). — Comb. NaKHg² et NaCdHg, propr., **4**, 1308 (*Janecke*). — Emploi de Na²O² comme oxydant en anal. qualit., **4**, 1380 (*Calhane*). — Emploi de Na²O² en anal. quantit. pour déterm. S, **4**, 1381 (*Parr*). — Dissol. dans NH₃ liq., **4**, 1397 (*Ruff, Zedner*). — Prép. et propr. des percarbonates, **4**, 1399 (*Wolffenstein, Peltner*). — Sulfate double de Zr, **4**, 1409 (*Rosenheim, Franke*). — Fabricat. de NO²Na, **4**, 1461 (*Morgan*). — Comb. double avec la succinimide et Cu, **4**, 1551 (*Tchougach*). — Rech. qualit. en prés. de Mg, **4**, 1599 (*Makotelsky*).
- SOIE.** Teinture par des colorants ac.; absorption du tannin, **3**, 884, 885, 919, 926 (*Sisley*). — Absorpt. de mat. col., **4**, 165 (*Hubner*). — Dissol. des mat. minérales. Infl. du mode de teinture sur le rétrécissement. Dos. de la charge, **4**, 635 (*Massot*). — Hydrol. de la soie d'araignée, **4**, 1335 (*Fischer*). — Emploi de SnCl₄ pour la teinture, **4**, 1469 (*Sperry*). — Hydrol., **4**, 1483 (*Fischer, Abderhalden*).
- SOIE ARTIFICIELLE.** Distinction des div. sortes, **4**, 636 (*Massot*).
- SOLANINE.** Teneur dans les pommes de terre, **4**, 1647 (*Wintgen*).
- SOLS.** Dos des nitrates au moyen du nitron, **4**, 341 (*Litzendorff*). — Dos. de P²O₅, **4**, 556 (*de Sigmond*). — Dos. de l'acidité du sol, **4**, 610 (*Süchting*). — Distribut. des mat. solubles entre l'eau et le sol, **4**, 738 (*Cameron, Patton*). — Etude sur le sol du Nord des États-Unis, **4**, 876 (*Alway*). — Etude sur le sol de la 3^{me} steppe, **4**, 876 (*Alway, Gortner*). — Distribut. des carbonates de Ca et Mg dans le sol de la 2^{me} steppe, **4**, 877 (*Alway, Mc Dole*).
- SOLUBILITÉ.** Temps employé par les corps pour se dissoudre, **3**, 1175 (*Gaillard*). — Forme anormale des courbes de solub. explicable par la form. d'hydrates en sol., **4**, 393 (*v. Laar*). — Théorie des influences de solub., **4**, 396 (*Lewin*). — Solub. dans un mél. de solvants, **4**, 739 (*Herz, Anders*). — Solub. dans un solide dissous, **4**, 740 (*Parsons*). — Miscibilité de div. liq. 2 à 2, **4**, 744 (*Bingham*). — Déterm. ultramicroscopique des solub., **4**, 1032 (*Biltz*). — Rel. entre un solvant et la constit. du corps à dissoudre, **4**, 1170 (*Ostromisslensky*). — Vit. de solub. des corps solides, **4**, 1170 (*Brunner, Tolloczko*). — Prod. de solub. de div. sels org. d'Ag, **4**, 1473 (*Stieglitz*).
- SOLUTIONS.** Comp. approximative des hydrates formés par div. électrolytes en sol. aq., **4**, 395 (*Jones*). — Remarques sur l'act. réciproque du corps dissous et du dissolvant, **4**, 395 (*Schiller*). — Pression critique des sol., appareil pour la mesurer, **4**, 399 (*Centnerszwer, Pakalnet*). — Temp. critique des sol.: règle de Strauss et Pawlewski, **4**, 400 (*Centnerszwer, Zoppi*). — Sép. en plusieurs couches sous l'infl. des sels métal., **4**, 1025 (*Smirnoff*).
- SOLUTIONS SOLIDES.** Forme des courbes de f. des sol. solides, **4**, 398 (*v. Laar*).
- SORBIER.** Semences et huile du sorbier des oiseaux, **4**, 1640 (*v. Italic, Nieuwland*).
- SORBITE.** Réact. color. avec l'huile de sésame, **3**, 992 (*Fleig*).
- SORBOSE.** Prép. de l'isom. l à part. du l-gulose et du l-idose par act. de Ba (OH)². Propr., **3**, 606 (*v. Ekenstein, Blanksma*). — Réact. color. avec l'huile de sésame, **3**, 993, 994 (*Fleig*).
- SORDIDIQUE (Ac.).** Non individualité, **4**, 1233 (*Hesse*).
- SOUFRE.** Poids atom., **3**, I. — Act. sur l'acétylène, **3**, 151 (*Capelle*). — Propr. du soufre préparé à part. de H²S ou des polysulfures, **3**, 343 (*Spring*). — Dos. dans les blondes grillées, **3**, 345 (*Pommerenke*). — Comb. avec div. iodures minéraux et organiques, **3**, 404 (*Auger*). — Tens. superf. à div. temp., variétés λ₁ et λ₂, **3**, 764 (*Capelle*). — Nouv. procédé de dos., **3**, 1005 (*Bay*). — Conduct. électr. à diff. temp., **4**, 1 (*v. Hasslinger*). — Dos. dans les subst. végétales par emploi de (NO²)² Ca, **4**, 57 (*Stutzer*). — Act. de NH₃ liq. sur le mél. avec P, **4**, 88 (*Stock*). — Dens. et état allotropique de certaines variétés, **4**, 193 (*Spring*). — Chaleur mise en jeu dans la transform. réversible de la variété octaédrique en prismatique, rapport de solub. des 2 formes, affinité de transform., **4**, 385 (*Bronstedt*). — Etat d'équil. des syst. Cl+S, **4**, 390 (*Aten*). — Act. sur l'argon à haute temp., **4**, 419 (*Cooke*). — Solub. dans H²S liq., **4**, 420 (*Mc Intosh, Archibald*). — Durcissement de S mou, format. de S insol., **4**, 423 (*Smith, Holmes*). — P^e de transf. de S liq., **4**, 425

- (Hoffmann, Rothe). — Temp. d'ignition, **4**, 425 (*Mc Crea, Wilson*). — Poids atom., **4**, 406 (*Richards, Jones*). — Vit. d'act. sur SO^2Na^+ en prés. de glycérine, **4**, 467 (*Kreman, Huettinger*). — Transf. allotropique, infl. de SO^2 , NH_3 , **1**, **4**, 470 (*Carson*). — Form. et propr. de S ppt^e , **4**, 565, 566 (*Brownlee*). — Act. de H^2O , tens. de vap., **4**, 566 (*Ruff, Graf*). — Comb. avec le thallium, **4**, 567 (*Hawley*). — Tens. de vap. aux basses temp., **4**, 648 (*Gruener*). — Doss., **4**, 728 (*Ebaugh, Sprague*). — Ebullioscopie des chlorures dans COCl^2 , $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}$, SO^2 , **4**, 751 (*Beckmann*). — Combust. dans l'air et l' O , **4**, 754 (*Kastle, Hargue*). — Poids atom., **4**, 755 (*Richards, Jones*). — Dist. fract., dans le vide cathodique, d'un mél. $\text{S} + \text{Se} + \text{Te}$, **4**, 768 (*Damm, Kraft*). — Poids atom., **4**, 890 (*Richards, Jones*). — Réact. avec CaO , **4**, 1114 (*Thatcher*). — Dens. de vap., **4**, 1172 (*Wartenberg*). — Tens. de vap. à basse temp., **4**, 1175 (*Gruener*). — Soufres λ et μ , **4**, 1300 (*Smith, Carson*). — Constituants sulfurés du système nerveux, **4**, 1345 (*Koch*). — Infl. de S colloïdal sur la sécrétion gastrique, **4**, 1376 (*Feigl, Rollet*). — Déterm. dans div. produits minéraux ou organiques par emploi de Na^2O^2 , **4**, 1381 (*Parr*). — Déterm. dans l'urine, **4**, 1594 (*Esterberg, Wolf*).
- SOUFRE (Chlorure). Emploi de S^2Cl^2 dans l'anal. des ferrosiliciums, **3**, 1109 (*Nicolardot*). — Mécanisme de la form. de S^2Cl^2 , **4**, 390 (*Aten*). — Act sur Te et TeO^2 , **4**, 1301 (*Lenher*).
- SPARTÉILENE (HÉMI-). Prép. à part. du diiodométhylate de diméthylspartéine, **3**, 679 (*Moureu, Valeur*).
- SPARTÉINE. Sép. et propr. des 2 iodométh.; déc. de l'iodh. de l'iodométh. α . Act. de CH^2I sur le dihydrate, **3**, 674-678. — Transf. de l'iodométhylate α en méthylspartéine, **3**, 682 (*Moureu, Valeur*). — Act. des iodures alcool., iodobenzylate, comb. avec le bromure d'o-xylylène. Act. physiol. des iodométh., iodobenzylate et iodh., **4**, 1648 (*Scholtz*).
- SPARTÉINE (ISO-). Form. à part. de l' α -méthylspartéine, **3**, 690, 692-699. — Propr., sels, **3**, 699-704. — Constit., **3**, 705 (*Moureu, Valeur*). — Prép. du sulfométhylate. Propr., act. de $\text{Ba}(\text{OH})^2$, **3**, 854 (*Valeur*).
- SPARTÉINE (MÉTHYL-). Méthylat., **3**, 678 (*Moureu, Valeur*).
- SPARTÉINE (α -MÉTHYL-). Prép. à part. de l' α -iodométh. de spartéine. Purificat., **3**, 682-686. — Propr., dichlorh., chloroplat., dihydrate, picrate, **3**, 687-690. — Isomérisat. des sels en sels d'isospartéine, **3**, 692-699. — Constit., **3**, 705 (*Moureu, Valeur*). — Prép., **3**, 854. — Fixat. de I , **3**, 1109 (*Valeur*).
- SPARTÉINE (β -MÉTHYL-). Prép. à part. de l' α -iodométh. de spartéine. Sép., purificat., **3**, 683-686. — Propr., monoiodh., diiodh., chloroplat., picrate, **3**, 691-692; constit., **3**, 705 (*Moureu, Valeur*).
- SPARTÉINE (MÉTHYL-) (DI-). Méthylat., **3**, 679 (*Moureu, Valeur*).
- SPARTÉINIUM (ISO-) (MÉTHYL-). Prép. et déc. de l'hydrate, **3**, 854 (*Valeur*).
- SPARTÉINIUM (MÉTHYL-) (TÉTRA-). Déc. de l'hydrate; form. de méthylhémispartéilène, **3**, 679 (*Moureu, Valeur*).
- SPECTROSCOPIE. App. pour la prod. des spectres d'étincelles en sol., **3**, 520 (*de Gramont*). — Sur l'anal. spectrale, **4**, 650 (*Exner*). — Emploi du spectre d'étincelles, **4**, 753 (*Auer v. Welsbach*). — Rôle de O dans la product. des spectres de flammes, **4**, 385 (*Fredenhagen*). — Brûleur pour anal. spectrale, **4**, 1104 (*Thorner*). — Spectres d'absorpt. des terres rares, **4**, 1302 (*Langlet*). — Lampes spectrales, **4**, 1664 (*Beckmann*). — App. spectroscopique modifié, **4**, 1664 (*Baxter*).
- SPIRITUEUX. Rech. des alc. sup. dans les eaux de vie, **4**, 59 (*Kreis*). — Déterm. des alc. sup., **4**, 560 (*Schidrowitz*). — Déterm. de l'al. et du furfurole au moyen du tintomètre de Lovibond, **4**, 621 (*Westergaard*). — Transform. dans les alc. conservés dans le bois, **4**, 1466 (*Crampton, Tolman*).
- SPIROHEPTANE-DICARBONIQUE (Ac.). Prép. par cond. de la tétrabromhydrine de la pentaérythrite avec le malonate d'éthyle. Propr., **4**, 810 (*Fecht*).
- SPIROSAL. Composit., **4**, 1598 (*Flury*).
- SPONGOSTÉRINE. Composit., acétate, acétate du dér. bromé, dér. bromacétylé, **4**, 1402 (*Henze*).
- SPONGOSTÉRYLE (Chlorure). Propr., réduct., **4**, 1403 (*Henze*).
- SQUAMATIQUE. (Ac.). Prés. dans div. lichens, propr., **4**, 1098 (*Zopf*).
- STÉAPSINE Act. sur la tétanine, **3**, 2 (*Tiffeneau, Marie*). — Activat. par les cholates; **4**, 1348 (*Donath*).
- STÉARINE (Ac.). Form. de l'éth. par alcoololyse de l'huile de lin, **3**, 1007 (*Haller*). — Prép. et propr. des α -distéarine, β -acéto- α -distéarine, β -oléo- α -distéarine, β -lauro- α -distéa-

- rine, β -myristo- α -distéarine, β -stéaro- α -dilaourine, α -lauro- α - β -distéarine, 4, 226, 227 (*Grün, Schacht*). — Prép. et propr. des distéaro- α -chlorhydrine, α - β -distéarine, α -acéto- α - β -distéarine, α -lauro- α - β -distéarine, α -myristo- α - β -distéarine, α -stéaro- α - β -dilaourine. Hydrol. de la distéaro- α -chlorhydrine, 4, 227, 228 (*Grün, Theimer*). — Solub. de div. huiles et ac. oléiques dans l'éth. cholestérique, 4, 368 (*Fillehne*). — C^o d'éthérif. par CH³OH, 4, 853 (*Sudborough, Gittins*). — Teneur dans l'huile des graines de nerprun, 4, 908 (*Krassousky*). — Solub. dans l'alcool éthyl., 4, 986 (*Emerson*). — Form. par réduct. de l'ac. oléique dans div. circonstances, 4, 987. — Form. par réduct. de l'ac. éléomargarique, 4, 988 (*Fokine*). — Digest. de l'ac. et du sel de Na dans l'organisme, 4, 1342 (*Levites*). — Extract. de l'huile de foie de morue, 4, 1480 (*Bull*). — Prés. dans la moelle des os de bœuf, 4, 1578 (*Nerking*). — Extract. de l'amande du sapindus rarak D.C., 4, 1636 (*May*).
- (*Bromo*-) (*Di*-) (Ac.). Saponificat. asym. du glycéride par la lipase, 4, 1043 (*Lewkowitsch*).
- (*Bromo*-9.10-) (*Di*-) (Ac.) Prép. du triglycéride, form. de l'isom. d par act. de la lipase, 4, 1315 (*Neuberg, Rosenberg*).
- (*Bromo*-) (*Tétra*-) (Ac.) Act. de KOH, 4, 1549 (*Goldsohel*).
- (*Oxy*-) (*Tétra*-) (Ac.) Oxydat., 4, 1548, 1549 (*Goldsohel*).
- STÉARIQUE (Céto-9-) (Ac.). Oxydat. du dér. oxy-12, 4, 1550 (*Goldsohel*).
- STÉARIQUE (Céto-9.1-2) (*Di*-) (Ac.). Form. à part. de l'ac. diacétylénique C¹⁸H³⁴O², 4, 1549. — Prép. propr., sels de K, Na, NH⁴, dioxime, disemicarb., 4, 1550. — Réact. pyrolytique, 4, 1593 (*Goldsohel*).
- STÉAROLIQUE (Ac.). Act. de l'ozone, 4, 1384 (*Molinari*).
- STERCOBILINE. Rech. dans les fèces, 3, 175. — Form. dans l'intestin, 3, 527, 528 (*Gilbert, Herscher*).
- STERCOBILINOGENE. Rech. dans les fèces, 3, 175 (*Gilbert, Herscher*).
- STIGMASTÉRINE. Prés. dans la phytostérine de Merck. Extract., propr., dér. 4, 1477, 1478 (*Windaus, Hauth*).
- α -STILBAZOL (*Amino*-4'-). Copul. avec l'ac. diazo-benzène sulfonique, 4, 503 (*Ahrens, Luther*).
- (*Amino*-) (*Di*-). Prép., propr., 4, 508 (*Ahrens, Luther*).
- $\sim$ STILBAZOL (*Amino*-2'-). Prép., propr., sels, hydrogénat., 4, 945 (*Løwensohn*).
- (*Diazo*-2'-). Prép., copul. avec div. comp. phénoliques, 4, 945 (*Løwensohn*).
- (*Nitro*-2'-). Prép., propr., sels, 4, 945 (*Løwensohn*).
- γ -STILBAZOL (HYDRO-) (*Di*-). Prép., propr., chlorh. et picrate du dér. aminé-2', 4, 945 (*Løwensohn*).
- α -STILBAZOL (MÉTHYL-6-). Prép. des dér. nitrés 2' et 4' par cond. des o et p-nitrobenzald. avec la diméthyl-2.6-pyridine. Propr., sels div., réduct.; propr. des dér. aminés corresp., copul. avec le diazo de l'ac. sulfanilique, copul. des diazo avec le β -naphtol, 4, 507, 508 (*Ahrens, Luther*).
- α -STILBAZOLINE. Form. par réduct. de la pipécylphénylalkine, 4, 517 (*Löffler, Grunert*).
- STILBÈNE. Form. par act. de l'alc. benzyl. sur son dér. sodé. Transf. en diphenyléthane- α - β , 3, 408, 502, 503 (*Guerbet*). — Act. de Br, 4, 242 (*Bauer, Moser*). — Form. à part. de la désoxybenzoïne, 4, 264 (*Kœtz, Zœnig*). — Anomalio magnéto-optique, 4, 416 (*Kaufmann*).
- Prép. par réduct. de la benzoïne 4, 922 (*Irvine, Weir*).
- (*Amino*-4'-bromo-7-). Form. à part. du dibromure de la p-diméthylamino-benzylidène-benzylméthylcétone; propr., 4, 131 (*Mayerhofer*).
- (*Bromo*-3.5.7'-dioxy-4.7-) (*Tri*-). Prép. propr., dér. acétylé et diacétylé, 4, 697 (*Zincke, Geibel*).
- (*Bromo*-3.5-oxy-4-) (*Di*-). Prép., propr., dér. acétylé, 4, 697 (*Zincke, Geibel*).
- (*Bromo*-7.7'-oxy-4-) (*Di*-). Prép. à part. de l'oxystilbène. Propr., 4, 697, 698 (*Zincke, Geibel*).
- (*Bromo*-3.5.7.7'-oxy-4-) (*Tétra*-). Prép. à part. de l'oxystilbène, propr., dér. acétylé, transf. en quinoine, réduct., 4, 697 (*Zincke, Geibel*).
- (*Cyano*-7'-diméthoxy-2.5-). Prép. par cond. du cyanure de benzyle avec l'ald. diméthoxy-2.5-benzoïque. Propr., 4, 9 (*Kaufmann, Burr*).
- (*Méthoxy*-2.2'.5.5'-) (*Tétra*-). Prép. par cond. de l'hydroquinone diméthyl. avec le chloral. Propr., 4, 18 (*Kaufmann, Burr*).
- (*Oxy*-4-). Prép. à part. de l'ac. p-oxypénylcinnamique, propr., dér. acétylé, bromurat., 4, 697 (*Zincke, Geibel*).
- STILBÈNE (MÉTHYL-). Act. de Br, 4, 242 (*Bauer, Moser*).
- STILBÈNE-CARBONIQUE-2 (Ac.) Form. du dér. cyané-7 par cond. du mono-

- nitrile homo-o-phthalique avec l'ald. benzoïque. Propr., sel d'Ag, éth. éthyl.; transf. en phénylbromocyanodihydroisocoumarine, **4**, 1219, 1220 — Prép. et propr. des dér. oxy-3-cyané-7, nitro et amino-2'-cyané-7, chloro-2', 3', 4'-cyané-7, **4**, 1220 (Gyr).
- STILBÈNE-CARBONIQUE-2 (MÉTHYL-4').** (Ac.) Form. du dér. cyané-7 par cond. de l'ald. *p*-toluïque avec le mononitrile homo-o-phthalique. Propr., lactone, transf. en *p*-tolyl-3-bromo-4-cyano-4-dihydroisocoumarine, **4**, 1220 (Gyr).
- STILBÈNE-DICARBONIQUE-2.2' (Ac.)** Prép. et propr. du dinitrile dinitré-4.4', **4**, 1066 (Green, Davies, Horsall). — Form. du dér. cyané-7-diméthoxylé-3.4' par cond. de l'ac. opianique avec le mononitrile homo-o-phthalique. Propr., **4**, 1220 (Gyr).
- STRONTIUM.** Prép. et propr. de l'aurate, **2**, 220 (Meyer). — Rech. de Ba dans les sels, **3**, 483. — Purificat. des sels, éliminat. de Ba, **3**, 493. — Rech. qualit. en prés. de PO_4H^2 , etc., **3**, 624 (Caron, Roquet). — Prép. de SrO , chal. de form. et de dissol., **3**, 1001 (de Forcrand). — Spectre dans les flammes à temp. élevée, **4**, 69 (Hartley). — Chromate double de K, **4**, 205 (Græger). — Sulfate double titanique, **4**, 210. — Sulfate double stannique, **4**, 211 (Weinland, Kühl). — Sulfate double de Sb, **4**, 297 (Kühl). — Prép. de l'amalgame, **4**, 298 (Smith, Withrow). — Courbe de refroid. de SrCl^2 fondu, **4**, 387 (Plato). — Electrol. de SrCl^2 fondu, **4**, 644 (Arndt, Willner). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, **4**, 731 (Mc Cutcheon). — Sép. électrol. de Ca, Mg, **4**, 731 (Lukens, Smith); — Act. de l'amalgame sur les sol. salines de K, Na, Li, Ba, Ca, Mg, **4**, 741 (Phail-Smith). — Dessic. du chlorure dans le vide cathodique, **4**, 756 (Kraft). — Prép. et propr. des silicates, **4**, 757 (Gerstein). — Infl. de div. sels sur la solub. de l'ac. isobutyrique dans l'eau, **4**, 834 (Smirnov). — Prép. de div. sels colloïdaux, **4**, 962 (Weimarn). — Act. de l'ozone sur l'hydrate, **4**, 967 (Manchot, Kampschulte). — Abaisss. molécul. et conduct. élect. des sol. du chlorure et du nitrate, **4**, 1106 (Jones, Pearce). — Dens. de l'iodure, **4**, 1114 (Baxter, Brink). — Nitrite double de Cs; nitrite triple de Cs-Ag, **4**, 1117 (Jamieson). — Conduct. des sol. de SrI^2 dans les alc. méthyl., éthyl. et propyl. aqueux et dans les mél. de ces alc., **4**, 1289 (Jones, Lindsay, Carroll). — Prép. des sels colloïdaux, **4**, 1538 (Neuberg, Rewald).
- STRYCHNINE.** Réact. avec les silicostungstate et tungstosilicate de K, **3**, 107 (Copaux). — Comb. du chlorh. avec FeCl^3 , **4**, 282 (Christensen). — Infl. sur le pouv. diastatique du foie, **4**, 368 (Bang, Ljungdahl, Bohm). — Pouv. red. des sol. dans NH^3 , CH_3NH^2 et SO^2 liq., **4**, 650 (Sherry). — Quinaie, **4**, 1632 (Echtermeier).
- STYPTICINE.** Dos. à l'état de picrolonate, **4**, 959 (Matthes, Rammstedt).
- STYROLÈNE.** Anomalie magnéto-optique, **4**, 416 (Kaufmann). — Relat. entre les propr. optiques et la constit., **4**, 651 (Brühl).
- STYROLÈNE (α-MÉTHYL-).** Form. du dér. sulfoné par act. de SO_3H^2 sur l'ac. phényl-α-isobutyrique, propr. sel de Ba et K, **4**, 1137 (Bistrzycki, Mauron).
- STYROLÈNE (β-MÉTHYL-).** Form. à part. du chlorure de styryltriméthylammonium par l'amalgame de Na, **4**, 1384 (Emde).
- STYROLÈNE (MÉTHYL-2.4-)** (Di-). Form. et propr., du dér. β-chloré, **4**, 1074 (Auwers, Kockritz). — Form. du dér. β-dichloré à part. de l'acétate du trichlorométhyl-*m*-xylylcarbinol. Propr., **4**, 1558 (Fritzmann).
- STYROLÈNE (MÉTHYL-3.4-)** (Di-). Form. et propr. du dér. β-chloré. Oxydat., **4**, 1075 (Auwers, Kockritz).
- STYROLÈNE (MÉTHYL-2.4.5-)** (Tri-). Prép. et propr. du dér. β-chloré. oxydat., **4**, 1075 (Auwers, Kockritz).
- STYROLÈNE (α-PHÉNYL-).** Prép. et propr. des dér. *p*-diméthylaminé et *p,p'*-tétraméthyl-diaminé, **4**, 1418 (Fecht).
- STYRYLAMINE.** Prép., chlorh., chloroplat., chloromerc., chloraur., dér. acétylé, **4**, 1645 (Emde).
- STYRYLAMINE (MÉTHYL-).** Prép., propr. dér., **4**, 1645 (Emde).
- STYRYLAMMONIUM (MÉTHYL-)** (Tri-). Dédoubl. du chlorure par l'amalgame de Na, **4**, 1384. — Prép., propr. dér.; hydrogénat. du chlorure. Chlorhydrine du chlorure et dér., **4**, 1645, 1646 (Emde).
- STYRYLE (Chlorure).** Prép., **4**, 1645 (Emde).
- SUBÉRIQUE (Ac.).** Transf. de l'anb. α-cycloheptanone, **3**, 778, 780 (Blanc). — Form. par act. de Mg et CO^2 sur le bromure de triméthylène, **4**, 115 (Zelinsky, Gutt). — Form. par oxydat. du cyclooctane, **4**, 459 (Willstätter, Veraguth). — Coeff. de partage, C^2 d'équil., conduct. des sol. salines, **4**, 1286 (Chandler).

- Act. sur le diabète phlorizique, **4**, 1362 (*Baer, Blum*). — Form. à part. de l'ac. urushique, **4**, 1509 (*Majima, Cho*).
- SUBÉRIQUE (Ald.). Form. à part. de l'ac. dioxy-2.9-sébacique, **4**, 906 (*Le Sueur*).
- SUBESTON. Composit., **4**, 1597 (*Flury*).
- SUCCINAMIQUE (Ac.). Prép. et propr. du dér. *n*- β -brométhylé, **4**, 1502 (*Bartholdy*).
- SUCCINIMIDE. Cond. avec $\text{CH}^{\circ}\text{O}$. Méthylène-disuccinimide **4**, 490 (*Breslau, Pictet*). — Sels complexes de Cu ou Ni et K, Rb, Cs, Na, Li, **4**, 1480, 1551 (*Tchugaef*). — Cond. du sel de Na avec $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{Br}^{\circ}$, $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{Br}^{\circ}$, **4**, 1502 (*Bartholdy*).
- SUCCINIMIDE (*n*-ETHYL-). Prép. et propr. du dér. β -bromé, hydrol., **4**, 1502 (*Bartholdy*).
- SUCCINIMIDE (*n*-PROPYL-). Prép. et propr. du dér. γ -bromé, **4**, 1502 (*Bartholdy*).
- SUCCINIQUE (Ac.). Teneur dans la tomate, **3**, 48 (*Aibahary*). — Form. par oxydat. du cyclohexanol, **3**, 439 (*Bouveault, Loquin*). — Prép. et propr. du chlorure de l'anh. succinéthyl., **3**, 799 (*Mol*). — Form. par act. de NaOBr sur la caséine, **4**, 140 (*Skraupp, Witt*). — Comb. du sel mercurique avec HgCl° , **4**, 229 (*Donk*). — Prép. et propr. de la pipéridine, act. de $\text{NO}^{\circ}\text{H}$, **4**, 280 (*Franchimont, v. Rijn, Friedmann*). — Applic. à l'acidinétrie, **4**, 283 (*Phelps, Hubbard*). — Dos. de l'ac. tartrique en prés. de l'ac. succinique, **4**, 338 (*Ferenty*). — Infl. sur le diabète phloridzique, **4**, 363 (*Baer, Blum*). — Form. par oxydat. des cheveux par $\text{H}^{\circ}\text{O}^{\circ}$, **4**, 372 (*Breinl, Baudisch*). — Solub. de l'anh. dans CO° liq., **4**, 398 (*Buchner*). — Coeff. de frottement interne du nitrile; solub. de $(\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ})^{\circ}\text{NI}$ et conduct. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Réduct. électrol. de l'imide avec électrodes de Pb, **4**, 409 (*Tafel, Emmert*). — Form. à part. des ac. bromofumarique et bromomaléique, **4**, 664 (*Lossen, Mendthal*). — Solub. dans la glycérine aq., **4**, 740 (*Herz, Anders*). — Prép. et propr. de l'anile, des mono- et dianilides, **4**, 792 (*Tingle, Cram*). — Applic. au fractionnement des terres rares, **4**, 836 (*James*). — Infl. de l'éth. sur le pouv. rot. de l'ac. tartrique, **4**, 887 (*Patterson, Henderson, Fairlie*). — Hydrates du sel acide de K, **4**, 905, (*Marshall, Cameron*). — Form. par oxydat. à l'ozone du cyclooctadiène 1.5, **4**, 1226 (*Harries*). — Fractionnement des succinates des terres de la samarskite, **4**, 1302, 1303 (*Lenher*). — Cond. avec la résacétophénone, **4**, 1324 (*Torrey, Brewster*). — Infl. sur l'autolyse du foie, **4**, 1337 (*Arinkin*). — Form. à part. de l'ac. urushique, **4**, 1509 (*Majima, Cho*). — (*Bromo-*) (Ac.). Transf. de l'isom. *l* en ac. *d*-aspartique. Form. de l'isom. *d* à part. de l'ac. *l*-aspartique, **4**, 576 (*Fischer, Raske*). — Vit. de déc. par H°O et Na OH, **4**, 662 (*Lossen, Mendthal*). — Applic. au fractionnement des terres yttriques, **4**, 836 (*James*). — Act. de Mg, **4**, 1017 (*Spencer, Stokes*). — Coeff. de partage, C° d'équil., conduct. des sol. salines, **4**, 1286 (*Chandler*).
- (*Bromo-*) (*Di-*) (Ac.). Transf. en ac. acétylène-dicarbonique, **4**, 665 (*Lossen, Treibich*).
- (*Bromo-*) (*Tri-*) (Ac.). Prép., sel d'aniline. Act. de H°O , KOH, NH° , **4**, 662 (*Lossen, Bergau*).
- (*Oximino-*) (*Di-*) (Ac.). Prép. et propr. de l'éth., **3**, 25. — Prép. et propr. du peroxyde de l'éth.; constit. Act. de NH° , **3**, 28, 29, 30. — Prép. à part. du dioxytartrate de Na, propr., sels de Cu, Ca, Ag, **3**, 33, 34. — Dér. acétylé de l'éth. Act. de HCl et du chlorure d'acétyle sur l'éth., isomérisat., **3**, 37 (*Wahl*).
- SUCCINIQUE (Ald.). Form. par oxydat. à l'ozone du cyclooctadiène-1.5, **4**, 1226 (*Harries*). — Transf. de la dioxime en diaminobutane-1.4, **4**, 1331 (*Willstätter, Heubner*).
- SUCCINIQUE (Ald.-ac.). Form. de la phénylhydrazone - phénylhydrazide par act. de la phénylhydrazine sur l'ac. itadibromopyrotartrique. Propr., dihydrotétrazone. *p*-Bromophénylhydrazone-hydrazide et *p*-tolylhydrazone-hydrazide, **4**, 1219 (*Fichter, Guggenheim*).
- SUCCINIQUE (ACÉTYL-) (Eth.). Cond. avec les pseudothiométhyl et éthylurées, **4**, 1159 (*Wheeler, Heyl*).
- SUCCINIQUE (ACÉTYL-) (Di-) (Eth.). Sép. des formes énol. et cétonique par NH° , propr., **4**, 1385 (*Michael, Harold*). — Cond. avec l'hydrazide-éth. méthyl. et avec la dihydrazide de la *p*-tolylhydrazone mésoxalique, **4**, 1514 (*Bulow, Weidlich*).
- SUCCINIQUE (CÉTO-) (Di-) (Ac.). Prép. de l'éth. éthyl. à part. de l'éth. oxalacétique et de l'ac. dioxytartrique. Propr., hydrate, act. de $\text{NH}^{\circ}\text{OHCl}$, transf. en dioximinosuccinate, **3**, 23, 25 (*Wahl*). — Form. du peroxyde de la dioxime à part. de l'éth.

- chloriminoacétique, 4, 444 (*Wieland, Bauer*).
- SUCCINIQUE (FORMYL-) (Ac.). Prép., propr., cond. avec la pseudothioéthylurée, 4, 1158 (*Wheeler, Speh*).
- SUCCINIQUE (MÉTHYL-) (Ac.). Act. de la p-toluidine sur le dér. mésadibromé. Act. des o et p-toluidines, de la p-aminodiméthylaniline, des α et β -naphtylamine sur le dér. citradibromé, 4, 252 (*Fichter, Tschudin*). — Phénylhydrazide du dér. citradibromé, propr., 4, 253 (*Fichter, Fueg*). — Act. de div. hydrazines sur les dér. citra et mésadibromé, 4, 253 (*Fichter, Vortisch*). — Act. de la iodo-4-phénylhydrazine sur le dér. citradibromé, 4, 254 (*Fichter, Philipp*). — Act. de la phénylhydrazine, de la p-bromophényl et de la p-tolylhydrazine sur le dér. itadibromé, 4, 1219 (*Fichter, Guggenheim*).
- SUCCINIQUE (MÉTHYL-) (Tri-) ; (Ac.). Transf. de l'éth. chloré en ac. diméthyl-1.2-cyclopropane-dicarbonique, 1.2, 4, 1071 (*Henstock, Woolley*).
- SUCCINYLSUCCINIQUE (Eth.). Constit., 4, 72 (*Kauffmann*).
- SUCRES. Oxydat. par NO^+H en prés. de V^+O^+ , 4, 569 (*Naumann, Mæser, Lindenbaum*). — Sucre du morinda longiflora, 4, 1009 (*Barrowcliff, Tutin*). — Act. des alcalis, 4, 1042 (*Schade*).
- SULFHYDRIQUE (Ac.). Act. sur ThCl^+ , prép. et propr., de ThS^+ et ThOS , 3, 1103 (*Dubois*). — Conduct. élect. à div. temp. des sulfures d'Ag et Cu, 4, 1, 2 (v. *Hasslinger*). — Act. sur CO^+Na^+ . Act. de CO^+ sur Na^+S et CaS , 4, 55 (*Borl, Rittener*). — Act. sur le trithiophosphate triammonique et sur l'imidotriphosphosphate triammonique, 4, 87. — Act. sur POCl^+ , 4, 88 (*Stock*). — Equil. des syst. $\text{PbS-PbSO}^+-\text{Pb-SO}^+$ et PbS-PbO-Pb-SO^+ , 4, 91 (*Schenk, Rassbach*). — Prép. et propr. des sels d'Am, K, Rb, Cs de l'ac. cuivre-tétrasydhydrique. Act. de CuO et Cu^+O sur K^+S , de CuO sur $\text{K}^+\text{S}^++\text{S}^+\text{O}^+\text{K}^+$, 4, 92 (*Biltz, Herms*). — Prép. et propr. de BiS , 4, 155 (*Hers, Guttman*). — Pt. de transform. de FeS , 4, 158 (*Rinne, Bøke*). — Prép. et propr. des oxyulfures de Zr et Th, 4, 159 (*Hauser*). — Sels ferreux et ferrique; act. de Zn $(\text{OH})^+$, 4, 296. — Act. des sol. alcalines sur la pyrite et la marcassite, 4, 297 (*Stokes*). — Equil. dans la réact. entre PbS et ses prod. d'oxydat., 4, 391 (*Schenck, Rassbach*). — Relat. entre le coeff. de solub. et le frottement interne du solvant, 4, 395 (*Winkler*). — C^+ physiques de H^+S liq., 4, 419 (*Mc Intosh, Steele*). — Solub. de div. corps dans H^+S liq., 4, 420 (*Mc Intosh, Archibald*). — Anomalies dans les pouv. ionisant et dissolvant de H^+S liq., 4, 421 (*Steele, Mc Intosh, Archibald*). — Infl. sur la format. de S insol., 4, 424 (*Smith, Holmes*). — Réduct. de As^+S^+ et As^+S^+ en As^+S^+ par SnCl^+ , 4, 425, 426 (*Ehrenfeld*). — S pp⁺ à part des polysulfures, 4, 565 566 (*Brownlee*). — Comb. du sulfure thalleux avec les sulfures de As et Sb, 4, 567 (*Hawley*). — Form. de Na^+S par act. de NaOH sur le tetrathionate de Na, 4, 568 (*Gutmann*). — Prés. de sulfure de Va 'patronite' dans la nature, 4, 569 (*Hildebrand*). — Form. par déc. de la viande, 4, 735 (*Winton, Bailey*). — Vit. d'act. sur les sol. de SO^+Zn , 4, 742 (*Glixelli*). — Dissociat., 4, 742 (*Preuner*). — Act. de la chal. sur div. sulfures dans le vide cathodique, 4, 768 (*Damm, Kraft*). — Act. sur Nh^+O^+ . Sulfure de Nb, 4, 900 (*Biltz, Gonder*). — Prép. de div. sels colloïdaux, 4, 962 (*Veimarn*). — Solub. des sels de métaux lourds dans l'eau, 4, 1033 (*Weigel*). — Chal. de vap., 4, 1109 (*Elliott, Mc Intosh*). — Act. des sulfoantimoniates, sulfoantimonite et sulfoantimonate de Na sur le chloracétate de Na, 4, 1207 (*Holmberg*). — Relat. entre le coeff. de solub. et le frottement interne, 4, 1283 (*Trautz, Henning*). — Vaporisat. des sels à froid, 4, 1294 (*Zenghelis*). — Comb. avec div. amines, 4, 1404 (*Peters*). — Pureté et volatilité du sel de Sb, 4, 1532 (*Youts*). — Form. à part. de l'albumine et de S, 4, 1589 (*Hildebrandt*).
- SULFOCYANIQUE (Ac.). Sels complexes de Hg et Ni ou Co, 4, 93 (*Orloff*). — Hydrol. du sel d'Am, 4, 200 (*Naumann, Rucker*). — Rech. et sép. qualit. des ferro, ferri et sulfo cyanures, 4, 286 (*Browning, Palmer*). — Prép. des éth. méthyl. et éthyl., 4, 301. — Coeff. de frottement interne des éth. méthyl. et éthyl., solub. de $(\text{CH}^+)\text{NI}$ et cond. élect. des sol., 4, 403, 405. — C^+ ébulliosc. de l'éth. méthyl., applic. à l'ébulliosc. de $(\text{CH}^+)\text{NI}$, 4, 405 (*Walden*). — Solub. des éth. dans HCl , HBr , HI , H^+S liq., 4, 420 (*Mc Intosh, Archibald*). — Sels du benzoyl-p-amino-diazobenzène et de benzoylamino-4- α -diazonaphtalène, 4, 451, 452 (*Morgan, Woolton*). — Prép., propr., 4, 481 (*Stokes, Cain*). — Applic. au dos. colorim.

- de Fe, 4, 558 (*Stokes, Cain*). — Anal. électrol. des sels, 4, 557, 558 (*Hildebrand*). — Dos. en prés. des bromures et chlorures, 4, 728 (*Rosanoff, Hill*). — Sels de Cu ammoniacaux, 4, 770 (*Horn*). — Prép. et propr. du sulfofocyanate de diphenylcarbamyle, 4, 778, 779 (*Johnson, Mc Kée*). — Applic. au fractionnement des terres yttriques, 4, 836 (*James*). — Sels disulfocyanochromiques tétrammoniques, 4, 1184 (*Pfeiffer, Tilgner*). — Électrol. d'un mél. de molybdate, de sulfofocyanate d'Am et de HCl. Sulfofocyanate complexe de Mo et NH_3 , 4, 1303 (*Sand, Maas*). — Solub. du sel d'Ag, 4, 1308 (*Böttger*). — Prép. et propr. de l'ac. anh., 4, 1405, 1406 (*Rosenheim, Lévy*). — Disulfocyanate de triméthylstibine, 4, 1406 (*Hantzsch, Hibbert*).
- SULFOCYANIQUE (Iso-) (Ac.)**, Prép. des isosulfocyanates de méthyle, propyle isobutyle, benzyle, 3, 641, 643 (*Delépine*). — Cond. de l'éth. allyl. avec l'ac. salicylique, l'ac. hippurique, 4, 320 (*Diels, Beccard*). — Coeff. de frottement interne des éth. méthyl. et éthyl., solub. de $(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{NI}$ et cond. élect. des sol., 4, 403, 405 (*Walden*). — Cond. de l'ac. et de l'éth. éthyl. avec l'éth. phénylhydrazinoacétique, 4, 607 (*Busch, Meussdorffer*). — Prép. des éth. tolyliques, Cond. des éth. phényl. et tolyl. avec l' α -bromacétophénone en prés. d'alc., 4, 607 (*v. Walther*). — Prép. et propr. de l'isosulfocyanate de diphenylcarbamyle, 4, 778, 779 (*Johnson, Mc Kée*). — Oxydat. de l'éth. allyl., 4, 778 (*Pomeranz*). — Sels diisosulfocyno-propylène-diamine cobaltiques, 4, 805. — Sels isosulfocyanonitro-tétramine-cobaltiques, 4, 896 (*Werner*).
- SULFOCYANIQUE (Iso-di-) (Ac.)**, Form. à part. de l'ac. normal, 4, 480 (*Stokes, Cain*).
- SULFOCYANIQUE (Iso-per-) (Ac.)**, Form. à part. de l'ac. normal. act. de SnCl_4 , 4, 480 (*Stokes, Cain*).
- SULFOÏDE**, Compos., 4, 1508 (*Flury*).
- SULFONAL**, Rech. dans le tétronal et le trional, caract. microscopiques, 4, 1455 (*Gabatti*).
- SULFONATION**, Sulfonat. en prés. de Hg, 4, 15 (*Dimroth, v. Schmaedch*).
- SULFONIQUE (Nitrito-) (Tri-) (Ac.)**, Prép. du sel de K (exp. de cours), 4, 969 (*Raschig*).
- (*Nitro-*) (Ac.). Réduct. (exp. de cours), 4, 970 (*Raschig*).
- (*Nitrosi-*) (Ac.). Form. (exp. de cours), 4, 970 (*Raschig*).
- (*Nitroso-di-*) (Ac.). Prép. du sel de K (exp. de cours), 4, 970 (*Raschig*).
- SULFUREUX (Ac.)**, Act. sur les aurates, 3, 220 (*Meyer*). — Act. des sels alcalins sur la gélatine, 3, 744 (*Lumière, Seyewetz*). — Equil. des syst. PbSO_4 -Pbs- Pb-SO_3 , 4, 91, 391 (*Schenk, Rassbach*). — Absorpt. par C, 4, 193 (*Vaubert*). — Stabilité des comb. de SO^2NaH avec div. ald. et cétones; toxicité de qq. comb., 4, 300 (*Kerp*). — Act. de NH^2Cl , 4, 308 (*Raschig*). — Infl. sur la format. de S insol., 4, 424 (*Smith, Holmes*). — Act. sur MoF_6 , 4, 429 (*Ruff, Eisner*). — Vit. d'act. de S sur SO^2Na^+ en prés. de glycérine, 4, 467 (*Kreman, Huettinger*). — Form. du sel de Na par act. de NaOH sur le tétrathionate de Na, 4, 568 (*Gutmann*). — Act. de SO^2 et SO^2Na^+ sur $\text{C}^2\text{H}^5\text{COCl}$ en prés. de pyridine, 4, 586 (*Rinz, Marx*). — Act. des sulfites sur les comp. arom. aminés et hydroxylés, 4, 592 (*Bucherer, Seyde*). — Pou. rot. des sol. de div. subst. dans SO^2 liq., 4, 650 (*Sherry*). — Rech. en prés. de HF, 4, 726 (*Deussen*). — Dos. des hyposulfites en prés. des sulfites, 4, 728, 729 (*Gutmann*). — Rech. dans la viande, 4, 735 (*Winton, Bailey*). — Teneur en SO^2 de SO^2 formé par combust. de S dans l'air et dans O, 4, 754 (*Kastle, Hargue*). — Applic. au fractionnement des terres yttriques, 4, 836 (*James*). — Rech. de SO^2Na^+ en prés. de SO^2Na^+ et $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^+$, 4, 875 (*Weston, Jeffreys*). — Act. du bisulfite sur NO^2Na , form. de nitritotrisulfonate et d'hydroxylaminedisulfonate (exp. de cours), 4, 969 (*Raschig*). — Act. sur O en prés. de Fe^2O_3 , 4, 1022 (*Keppeler*). — Dens. de vap. à haute temp., 4, 1172 (*Wartenberg*). — Form. par oxydat. de H par SO^2H^+ , 4, 1299 (*Milbauer*).
- SULFUREUX (Hydro-) (Ac.)**, Applic. du sel de Na à la réduct. des dér. dinitrés, 3, 230, 497 (*Seyewetz, Noel*). — Act., sur le sel de Na, de $\text{C}^2\text{H}^5\text{COCl}$ en prés. ou non de pyridine, 4, 585, 586 (*Binz, Marx*). — Dos. au moyen de TiCl_4 , 4, 1020 (*Knecht, Hibbert*). — Applic. du sel de Na à la réduct. des comp. organiques, 4, 1225 (*Grandmougin*).
- SULFUREUX (Hypo-) (Ac.)**, Emploi du mél. du sel de Na et de AmCl comme fixateur, 3, 611. — Act. des sels alcalins sur la gélatine, 3, 744 (*Lumière, Seyewetz*). — Sels de Li, Rb, Cs; sels doubles alcalino-métal.

liques, 4, 89, 90 (*Meyer, Eggerling*). — Act. de CuO sur $\text{K}^+\text{S}^{2-} + \text{S}^{2-}\text{O}^2\text{K}^+$, 4, 92 (*Biltz, Herms*). — Form. à part. de l'ac. formaldéhyde-thiosulfonique. Titration par I en prés. d'ald. formique, 4, 111 (*Schmidt*). — Propr., de l'hyposulfite d'éthyle et Na, act. de AsO^3Na^+ , 4, 426 (*Gutmann*). — Vit. de form. du sel de Na par act. de S sur SO^3Na^+ en prés. de glycérine, 4, 467 (*Kremann, Huettinger*). — Act. des ac., form. de S ppté, 4, 566 (*Brownlee*). — Form. du sel de Na par act. de NaOH sur le tétrathionate de Na, 4, 538 (*Gutmann*). — Réact. de $\text{S}^{2-}\text{O}^3\text{Na}^+$ et CNK. Dos. des hyposulfites seuls ou en prés. des sulfites, 4, 728, 729 (*Gutman*). — Dessic. du sel de Na dans le vide cathodique, 4, 756 (*Kraft*). — Rech. de SO^3Na^+ en prés. de SO^3Na^+ et $\text{S}^{2-}\text{O}^3\text{Na}^+$, 4, 875 (*Weston, Jeffreys*). — Form. par act. des carbonates alcalins sur les tétrathionates, 4, 967 (*Gutmann*). — Electrol. des éth.; constit. du sel de Na, 4, 1058, 1059 (*Price, Twiss*). — Act. de H^2O^2 sur le sel de Na, cinétique et catalysée, 4, 1105 (*Abel*).

SULFURIQUE (Ac.). Sels de Cr verts condensés : propr., isom., polym.; conduct. électrol., 3, 52, 90, 101. — Conduct. moléc. des sels chromiques dissous, 3, 182 (*Colson*). — Calcinat. du sel de Ba pour le dosage, 3, 344 (*de Koninck*). — Act. catalyt. déshydrat. des div. variétés des sels de Ca sur l'alc., 3, 564, 634 (*Senderens*). — Act. des sels alcalins sur la gélatine, 3, 744 (*Lumière, Seyewitz*). — Act. de div. sels en sol. sur l'oxalate de Pb, 3, 932, 933 (*Cantoni, Mauri*). — Prép. et propr. des anh. mixtes nitrique, nitreux, borique, chromique, 3, 1115, 1118, 1119, 1121, 1124 (*Pictet, Karl*). — Act. sur NO^2 . Théorie, du procédé des 2 chambres de Pb, 4, 56 (*Lunge, Berl*). — Compos. des vases à conc. de *Hartmann et Benker*, 4, 56 (*Ricovuto*). — Sel double sodico-calcique, 4, 65 (*Bell*). — Equil. du syst. $\text{PbS} - \text{PbSO}^4 - \text{Pb} - \text{SO}^2$, 4, 91 (*Schenck, Rassbach*). — Sel double de Ca et Am, 4, 156 (*Bell, Taber*). — Hydrol. du sel d'Am et des sels doubles de Fe et Am, 4, 200 (*Naumann, Rucker*). — Sel mixte de Ca et Na, 4, 202 (*d'Ans*). — Act. de la chaleur sur le sel de Ba, 4, 202 (*Dœtz, Moslowitch*). — Propr. du sel de Zn, 4, 204 (*Hausser*). — Act. sur les sol. des molybdates d'Am et de K, sulfomolybdates de K et Am, 4, 206, 207 (*Wein-*

land, Kühl). — Comb. du sel titanique avec les sulfates alcalino-terreux. Comb. du sel stannique avec div. sulfates, 4, 210 (*Weinland, Kühl*). — Sels doubles de Sb et Cu, Sr, Ag, Ba, 4, 297 (*Kühl*). — Dos. de l'ac. conc., 4, 237 (*Buchwald*). — Etat de SO^3Na^+ dans le verre et les tuiles, 4, 379 (*Rohland*). — Equil. entre les sulfates de Cu et de Mn et H^2O , de Cu et de Zn et H^2O , 4, 392 (*Hollemann*). — Equil. entre les sulfates de Zn et de Mn et H^2O , 4, 392 (*Sahmen*). — Solub. de H, N, O, CH^4 et CO dans SO^4H^+ à div. conc., 4, 397 (*Christoff*). — Conduct. électr. des sol. ét., inf. de traces de CO^2 et KCl, 4, 408 (*Whetham*). — Chal. de format. et coeff. de dilat. des mél. avec l'eau, 4, 468 (*Kremann, Ehrlich*). — Dé-doubl. des fonctions du Glover, 4, 628 (*Schmidt*). — Installat. d'une usine au Mexique, 4, 629 (*Neumann*). — Pt. de transition du sel de Na, 4, 648 (*Dickinson, Muller*). — Vit. d'act. de H^2S sur les sol. de SO^4Zn , 4, 742 (*Glixelli*). — Form. de SO^2 par combust. de S dans l'air et dans O, 4, 754 (*Kastle, Hargue*). — Dessic. de div. sels dans le vide cathodique, 4, 756 (*Kraft*). — Solub. de SO^4Ca dans les sol. de KCl et SO^4K^+ , 4, 760 (*Cameron, Robinson*). — Sels basiques solubles de Gl, 4, 761 (*Parsons, Robinson, Fuller*). — Solub. de SO^4Cd dans les sol. de SO^4Cu , 4, 769 (*Bell, Taber*). — Inf. de div. sels sur la solub. de l'ac. isobutyrique dans l'eau, 4, 833, 834 (*Smirnov*). — Sels doubles Rb-Ca, 4, 836 (*d'Ans, Zeh*). — Rech. de SO^3Na^+ en prés. de SO^4Na^+ et de $\text{S}^{2-}\text{O}^3\text{Na}^+$, 4, 875 (*Weston, Jeffreys*). — Vol. des mél. de l'ac. avec les sol. aq. de ses sels, 4, 881 (*Holmes, Sagemann*). — Sulfate monochlorochromique, 4, 898 (*Weinland, Schumann*). — App. pour le titrage rapide, 4, 952 (*Lang, Allen*). — Prép. de div. sels colloïdaux, 4, 962 (*Veimarn*). — Exp. de cours sur les chambres de Pb, 4, 971 (*Raschig*). — Syngénite ammoniacale, 4, 974 (*d'Ans*). — Etude sur le procédé de contact à Fe^2O^3 , 4, 1022 (*Keppeler*). — Act. des alcalis sur les sels, sulfates basiques, 4, 1036, 1037 (*Pickering*). — Grillage des pyrites contenant Cu et transf. en sulfate, 4, 1103 (*Richard*). — Abaisse^t moléc. et conduct. électr. des sol., 4, 1106 (*Jones, Pearce*). — Conditions de stabilité des hydrates du sel de Cu à 25°, 4, 1116 (*Bell, Ta-*

ber). — Vaporisat. des sels à froid, 4, 1294 (*Zonghelis*). — Oxydat. de H par SO^4H^2 , 4, 1299 (*Milbauer*). — Mél. isomorphes des sels de K et Na, 4, 1301 (*van't Hoff, Barschall*). — Tens. de dissoc. de div. sulfates, 4, 1393 (*Wöhler, Pluiddemann*). — Sel double de Co et Ca. Sels triples div. de Ca, 4, 1398 (*d'Ans*). — Dédoubl. des fonctions du Glover 4, 1462 (*Neumann, Petersen*). — Fabricat., rendement des chambres de Pb, construct. du Glover, 4, 1462 (*Guttmann*). — Propr. des mél. avec NO^3H pour nitrat. de cellulose, 4, 1468 (*Sapojnikof*). — Dos. dans les mél. nitrants, 4, 1535 (*Colfetti, Maderna*). — (*Nitrosyl-*) (Ac.). Rôle dans les chambres de Pb, 4, 56 (*Lunge, Berf*).

SULFURIQUE (PER-) (Ac.). Act. du sel de Cu, 4, 213 (*Moser*). — Act. du sel de K sur l'ion I, 4, 421 (*Bray*). — Act. du sel d'Am sur div. métaux, 4, 765 (*Turrentine*). — Sels de quinine et de cinchonine, 4, 1437 (*Wolfenstein, Wolff*).

SULFURYLE (Chlorure). Act. sur Se et SeO^2 , 4, 294 (*Lenher, North*). — Act. sur Te et TeO^2 , 4, 1301 (*Lenher*).

SULLACÉTINE. Composition, 4, 1598 (*Flury*).

SUMAC. Hydrol. du poison du sumac, 4, 815 (*Acree, Syme*).

SUPERPHOSPHATES. Rétrogradat., 3, 408 (*Colson*). — Dos. de l'ac. libre, 4, 57 (*Kirschnik*). — — Voy. PHOSPHORIQUE (Ac.).

SYLVESTRENE. Prés. dans les essences de térébenthine russes, 4, 1081 (*Schindelmeyer*).

T

TABAC. Dos. de CO dans la fumée, 3, 530, 556 (*Marcelet*). — Alcaloïdes, 4, 1647 (*Pictet*).

TALITE. Prép. de l'isom. *d* à part. de l'ac. *d*-talonique. Propr., acétal tribenzoïque, 3, 496, 497 (*Bertrand, Bruncau*).

TALONIQUE (Ac.). Prés. de l'ac. *d* à part. de l'ac. *d*-galactonique, réduct. de la lactone en *d*-talite, 3, 495, 496 (*Bertrand, Bruncau*).

TANKAGE. Voy. ENGRAIS.

TANNERIE. Tannage à la quinone, 3, 761, 1184 (*Meunier, Sayewetz*). — Anal. des liq. tannantes, 4, 619

(*Bennett, Wilkinson*). — Tannage au chrome, 4, 637 (*Philipp*).

TANNIN. Absorpt. par la soie, 3, 885, 926 (*Sisley*). — Action de l'anh. acétique, oxydat. du dér. acétylé, 4, 258. — Oxydat. par $\text{S}^4\text{O}^4\text{K}^2$, 4, 920 (*Nierenstein*). — Dos. dans les vins blancs, 4, 1102 (*Kœbner*). — Comb. avec la gélatine, 4, 1569 (*Wood*). — Tannin des feuilles de *carpinus betulus*, 4, 1638 (*Alpers*).

TANTALE. Prép. et propr. des tantalates chlorés de quinoléine et de pyridine, 4, 221 (*Weinland, Storz*). — Prép. et propr. du siliciure, 4, 474 (*Hœnigschmidt*).

TARTRAZINE. Toxicité, 4, 624 (*Meyer*).

TARTRIQUE (Ac.). Teneur dans la tomate, 3, 48 (*Albahary*). — Act. sur les comp. indoxyliques urinaux, 3, 84 (*Nicolas*). — Transf. du sel mercurique en glyoxal, 3, 228, 429, 430 (*Guerbet*). — Rôle dans la recherche de l'indican dans l'urine, 3, 233 (*Nicolas*). — Réact. avec la résorcine et SO^4H^2 . Rech. dans les cidres, 3, 527 (*Leroy*). — Dos. dans les vins, 3, 840 (*Astruc, Mahout*). — Dos. volum. dans les tartres et les lies, 3, 1183 (*Pozzi-Escot*). — Sels de Ce, La, Y, 4, 217 (*Holmberg*). — Infl. de la thiourée sur le pouv. rot., 4, 303 (*Grossmann*). — Pptn. de Fe en prés. d'ac. tartrique, 4, 334 (*Strecker*). — Dos. en prés. des ac. malique et succinique, 4, 338 (*Ferentzy*). — Infl. de la temp. et de la conc. sur le pouv. rot. de l'ac. et de div. sels en prés. de div. corps. Ac. boryltartrique, tartrates de pyridine, 4, 413, 414 (*Grossmann, Wienecke*). — Infl. de la synoxime anisique sur le pouv. rot. des éth. méthyl., éthyl., propyl.; infl. de la synoxime *m*-nitrobenzoïque sur le pouv. rot. de l'éth. propyl., 4, 413 (*Patterson, Millau*). — Synth. des ac. *l* et *d* par oxydat. des fumarates de *l* et de *d*-bornyle; *r*-tartrate de *l*-bornyle, 4, 436, 437 (*Mc Kenzie, Wren*). — Sels des *d* et *l* butyl-2-pipéridines, 4, 513 (*Loeffler, Plaecker*). — Sels des *l* et *d* méthyl-3-conidines, 4, 515 (*Loeffler, Grosse*). — Sels des *d* et *l* phénylpicolylalkines, 4, 517 (*Loeffler, Grunert*). — Racémie partielle du sel ac. de brucine, 4, 564 (*Ladenburg, Fischl*). — Comb. avec la caseine, 4, 608 (*Long*). — Conduct. électr. des sol. dans HCl et HBr, 4, 616 (*Archibald*). — Form. à part. de l'ac. chloromallique, 4, 663 (*Lossen*). — Form. à part. de l'ac. fumarylglucidique, 4, 664 (*Lossen, Schork, Niehrenheim, Dueck*). —

Pouv. rot. du sel de diphenyliodonium, **4**, 780 (*Pribram*). — Rech. dans les vins, cidres, fruits, etc. par l'examen microscopique du sel de Ca, **4**, 877 (*Sullivan, Crampton*). — Spectre d'absorpt. des 2 formes act. et du racém., **4**, 886 (*Stewart*). — Pouv. rot. de l'éth. éthyl. en sol. dans les fumarate, maléate et succinate d'éthyle, **4**, 887 (*Patterson, Henderson, Fairlie*). — Racémisat. par les alcalis, **4**, 1026 (*Winther*). — Sel de zirconyle, **4**, 1115 (*Glassmann*). — Pouv. rot. des antimonio, boro et arséniotartrates, **4**, 1298 (*Grossmann*). — Electrol., **4**, 1312 (*Neuberg*). — Sel de Zn, **4**, 1400 (*Rosenheim, Frank*). — Cond. avec l'ald. formique, **4**, 1550 (*Orlof*). — Form. de l'éth. par réduct. de l'ac. oxalique, **4**, 1603 (*Traube*). — Rech. dans l'ac. citrique, **4**, 1653 (*Rosenthaler*). — (Oxy-) (Di-) (Ac.). Act. de $\text{NH}_4\text{O.HCl}$ sur l'éth. et sur l'ac., transf. en éth. et ac. dicétosucciniques, **3**, 24, 32, 33 (*Wahl*).
TARTRIQUE (Ald.). Form. par électrol. de l'ac. saccharique, **4**, 1312 (*Neuberg*).
TAUROCHOLIQUE (Ac.). Réact. color. avec la vanilline ou l'ald. anisique, **3**, 1183 (*Ville, Derrin*).
TEBEAN. Nouv. sérum, **4**, 1598 (*Flury*).
TEINTURE. Théorie colloïdale, **3**, 526 (*Pelet-Jolivet*). — Théorie, **3**, 881, 919 (*Sisley*); **3**, 1094 (*Pelet-Jolivet, Andersen*). — Absorpt. de mat. color. par div. fibres et par le charbon, le kaolin, etc., **4**, 165 (*Hubner*). — Teinture des fibres animales, **4**, 243 (*Gelmo, Suida*). — Emploi de SnCl_4 pour la teinture de la soie, **4**, 1469 (*Sperry*). — Nouv. mat. color. et échantillons pour teinture et impression, **4**, 1535 (*Krais*).
TELLURE. Poids atom., **3**, III. — Courbe de f. des alliages Cu-Te, **4**, 214 (*Chikashigé*). — Place dans le syst. périodique, **4**, 566 (*Gutbier, Flury*). — Alliages Te-Sn, **4**, 572 (*Fay*). — Poids atom., **4**, 574 (*Marckwald*). — Sép. de S et Se par dist. dans le vide cathodique, **4**, 768 (*Damm, Krafft*). — Sép. des métaux lourds. Prép. et propr. du tellurocuprate de K, **4**, 953, 954 (*Brauner, Kuzma*). — Poids atom., **4**, 968 (*Baker, Bennett*). — Dens. de vap., **4**, 1172 (*Wartenberg*). — Alliage Cu^*Te , **4**, 1174 (*Pouchine*). — Homogénéité. Act. de div. chlorures anh. sur Te et TeO_2 , **4**, 1300, 1301 (*Leuher*). — Essai des minerais, **4**, 1532 (*Borrowman*).

TENSION DE VAPEUR. Observat. et sujet de la volatilité dans div. groupes de composés, **4**, 96 (*Henry*). — Des tens. de vap.; C° f de van der Waals, **4**, 400 (*v. Juptner*). — Des tens. de vap., **4**, 1293 (*Guy*). — Vaporisat. à froid des corps solides, **4**, 1293 (*Zonghelis*).

TERBIUM. Fractionnement de l'oxyde par le *m*-nitrobenzènesulfate et le picrate, **4**, 219 (*Holmberg*). — Sép. des terres yttriques, **4**, 474. — Sép. par fractionnement du bromate, **4**, 836, 1115 (*James*). — Extract. de l'orthite, **4**, 1035 (*Bettendorf*).

TÉRÉBENTHINE (ESSENCE DE). Solut. de div. copals, **3**, 459 (*Coffignier*). — Oxydat. par l'air en prés. de P, **3**, 755 (*Colson*). — Prép. d'essence dite ozonisée pour réact. du sang ac. gayac; mesure de la puissance oxydante, **4**, 44 (*Schumm*). — Prés. dans la résine d'abeilles, **4**, 80 (*Dieterich*). — Constit. de l'essence finlandaise, **4**, 63 (*Aschan*). — Indice d'iode, indice de réfract., **4**, 63 (*Gill*). — Extract. des résidus de bois, **4**, 63 (*Teeples*). — Rech. de la pinoline, **4**, 318, 319 (*Grimaldi*). — Act. de l'ozone. exp. de cours, **4**, 937 (*Harries*). — Constituants des essences russes, **4**, 1081 (*Schindelmeyer*). — Analyse, **4**, 1655 (*Richardson, Bowen*).

TERPADIÈNE Form. par hydrat. du pinène, **3**, 140 (*Barbier, Grignard*).

TERPANE-DICARBONIQUE - 1.8 (Ac.). Form. par act. de CO_2 sur le dichlorhydrate de dipentène di Mg. Prop. anh., transf. en cétono bicyclique, **3**, 144 (*Barbier, Grignard*).

TERPÈNES. Hydratation au moyen d'ac. sulfonés, **3**, 565 (*Boutez*).

TERPINE. Form. de l'hydrate par hydrat. du pinène, **3**, 141 (*Barbier, Grignard*). — Réact. color. avec la vanilline, les ald. *p*-oxy et *p*-diméthylaminobenzoïques, **3**, 1041 (*Flieg*). — Form. des isom. *cis* et *trans* à part. du terpinène et du γ -terpinéol, **4**, 23. — Form. à part. des chlorh. de terpinène, de dipentène. Prop. de la terpine du terpinène, **4**, 710 (*Wallach*). — Transf. de l'hydrate en menthone, **4**, 106 (*Kononov*).

TERPINE (TERPINÈNE). Prép. à part du terpinéol. Prop., chlorh., **4**, 23. — Form. par act. de SO_3H^+ sur le sabinène, **4**, 25 (*Wallach*).

TERPINÈNE. Prop. du dichlorh., du dibromh. et du diiodh.; transf. en terpinéol et terpine, **4**, 22. — Constit.; constit. du nitrosite, pipéridide, **4**, 23, 24 (*Wallach*). — Constit., **4**,

6 (*Semmler*). — Prép., du produit ur à part. de son chlorh. Prép., propr. et constit. des chlorh., romh., iodh., act. de l'acétat d'Ag. les alcalis, 4, 709, 710. — Prés. dans l'essence de cardamome, 4, 711, — Nitrosite, transf. en amine, etc., 1, 711 (*Wallach*).

SPINÈNE (HYDRO-) (Di-). Prép. à part. du chlorh. de sabinène; propr., oxydat., ident. avec le carvonenthène, 4, 811 (*Semmler*).

SPINÉOL. Transf. en terpinène-erpiné, 4, 23 (*Wallach*). — Prés. dans les essences de marjolaine et le cardamome. Ident. avec l'origanol. Act. de HCl, oxydat., 4, 25 (*Wallach, Boedeker*).

SPINÉOL. Form. du terpinéol f. à 15° par hydrat. du pinène, 3, 140 (*Barbier, Grignard*). — Form. par act. de SO^4H^2 sur le sabinène. Propr., oxydat., 4, 25. — Prés. dans l'essence de cardamome, 4, 711 (*Wallach*). — Prés. dans l'essence de muscade, 4, 1097 (*Power, Salway*).

TERPINÉOL. Form. à part. des chlorh. de terpinène, linonène, dipentène. Transf. en dér. du dipentène, 4, 710 (*Wallach*).

TERPINÉOL. Act. des hydracides, 4, 710 (*Wallach*).

TERPINÉOL. Form. à part. du terpinène, transf. en terpinènes *cis* et *trans*, 4, 23. — Act. des hydracides, 4, 710 (*Wallach*).

p-TERPINÉOL-8. Form. à part. du cinéol par act. des organo-Mg, 4, 80 (*Pickard, Kenyon*).

TERRES. Dos. de C dans les terres, 3, 75 (*Pouget, Choushak*). — Qualités de la terre à foulon, 4, 630, 631 (*Parsons*). — Déterm. de l'acidité, 4, 950 (*v. Schermbeck*).

TERRES RARES. Spectres d'absorpt., 4, 1302 (*Lauglet*). — Entrainement des oxalates solubles par les oxalates de terres rares, 4, 1302 (*Baxter, Daudt*). — Fractionnement des succinates des terres de la samarskite, 4, 1302 (*Lenher*). — Sép., 4, 1532 (*James*).

TANINE. Voy. TOXINES.

TÉRADÉCATÉTRÈNE-GLYCOL (Iso-). [TÉTRAALLYLGLYCOL]. Form. par cond. de l'iodure d'allyle avec l'éth. chl.-reformique et Zn, 4, 103 (*Reformatsky*).

TÉRAMÉTHYLÈNE-DIAMINE. Transf. en chlorh. de pyrrolidine, 4, 1315 (*Ackermann*). — Prés. du dér. n-tétraméthylé dans l'hyoscyamus niger. — Propr., dér., synth. à part. de la dioxime succinique. dichlorométhylate. Non ident. avec la pu-

trescino, 4, 1331, 1332 (*Willstaetter, Heubner*).

TÉTRANAPHTYLE. Form. dans l'act. de AlCl_3 sur le naphthalène. Propr., 4, 164 (*Homer*).

TÉTRAZINE. Prép. à part. de l'ac. tétrazine-dicarb.; propr., 4, 462 (*Curtius, Darapsky, Muller*).

TÉTRAZINE (HYDRO-1.2-) (Di-) (PHÉNYL-2.3.6-) (Tri-). Form. par cond. de la phénylhydrazine avec la dibenzoylhydrazine. Dér. acétylés, 4, 918 (*Stollé*).

TÉTRAZINE (HYDRO-1.4-) (Di-). Non ident. avec l'amino-1-triazol-1.3.4. Pt de f., 4, 602, 604 (*Curtius, Darapsky, Muller*); 4, 605 (*Stollé*). — Ident. avec l'aminotriazol, 4, 721 (*Busch*).

TÉTRAZINE (HYDRO-2.3-) (Di-). Form. du dér.-isonitrosé-3-aminé-6 par act. de HCl sur l'ac. aminoazaurilique. Propr., 4, 237 (*Wieland, Bauer*).

TÉTRAZINE-DICARBONIQUE-3.4 (Ac.). Transf. en tétrazine, 4, 463. — Hydrol., 4, 604 (*Curtius, Darapsky, Muller*).

TÉTRAZINE-DICARBONIQUE-3.6 (HYDRO-1.2-) (Di-) (Ac.). [BISDIAZOACÉTIQUE]. Constit., 4, 463. — Act. de KOH, 4, 604. — Act. de l'eau, form. du sel d'hydrazine, act. de NO^2H , 4, 605 (*Curtius, Darapsky, Muller*).

TÉTRAZINE-DICARBONIQUE-3.6 (HYDRO-3.4-) (Di-) (Ac.). [PSEUDODIAZOACÉTIQUE]. Constit., 4, 463 (*Curtius, Darapsky, Muller*).

TÉTRAZINES (NAPHTO-). Prép. à part. de l'ac. diamino-2.5-tétraphthalique, 4, 520 (*Bogert, Nelson*).

TÉTRAZOL. Prép. à part. du formazyl-carbonate d'éthyle. Benzoylat., 4, 1437 (*Heller*).

TÉTRAZOL (PHÉNYL-1.3 (Di-). Form. par cond. de l'hydrazone benzoïque avec la phénylazoimide. Propr., dér. p-bromé, 4, 721 (*Dimroth, Merzbacher*).

TÉTRAZOL-CARBONIQUE-3 (Ac.). Form. de l'amide du dér. nitrosé-1 par act. de NO^2H sur l'oxime de l'hydrazo-dicarbonamide. propr., 4, 237 (*Wieland, Bauer*).

TÉTRAZOLIUM-CARBONIQUE (PHÉNYL-) (Di-) (Ac.). Prép. de l'éthylsulfate de l'éth.; transf. en tétrazol, 4, 1437 (*Heller*).

TÉTROLIQUE (Ac.). Prép. du biiodure, 4, 115 (*James, Sudborough*).

TÉTRONAL. Rech. du sulfonal; caract. microscopiques, 4, 1455 (*Gabutti*).

TÉTRONIQUE (Ac.). Form. à part. de l'ac. tétronique- α -carbonique, 4, 274 (*Benary*).

TÉTRONIQUE (γ , γ -MÉTHYL-) (Di-). Form. à part. du prod. de cond. du bro-

- mure de bromisobutyryle avec le malonate d'éthyle sodé, propr., 4, 274 (*Benary*).
- TÉTRONIQUE- α -CARBONIQUE (Ac.).** Form. par cond. du chlorure de chloracétyle avec le malonate sodé; dér. éthylé, 4, 273 (*Benary*).
- TEXTILES.** Les mat. textiles en 1907, 4, 635 (*Massot*). — Emploi de l'ultramicroscope dans l'industrie textile, 4, 637 (*Gaidukow*). — Emploi des fibres dans l'anal. microchimique des subst. inorg., 4, 831 (*Emich*). — Réact. du coton mercerisé, 4, 1661 (*Hubner*).
- THALLIUM.** Chloroiridate et chloroiridite, 3, 759 (*Delépine*). — Prép. et propr. de $PtCl_3$, 1103 (*Hackspill*). — Courbe de F des mél. Pb-Tl, 4, 149 (*Kurnakow, Puschin*); 4, 150 (*Lewkonja*). — Cyanure complexe de Mo, 4, 208 (*Rosenheim*). — Dimorphisme du sulfate ac.; prép. du dithionate; sép. des sels thalleux d'un mél., 4, 211 (*Stortenbecker*). — Dos.; prép. et propr. du fulminate, de l'aluminate, du chromate double de K, 4, 297. — Dos.; comb. du sulfure avec les sulfures d'As et Sb, avec S, 4, 567 (*Hawley*). — Act. de Fe, 4, 767 (*Isaac, Tammann*). — Propr. de Tl^+O^+ , 4, 768 (*Rabe*). — Cryosc. de $TlCl$ dans $HgCl^+$, 4, 771 (*Beckmann*). — Dens. de vap., 4, 1172 (*Wartenberg*). — Rech. qualit., 4, 1380 (*Noyes, Bray, Spear*). — Alliages Tl-Bi, 4, 1540 (*Kournakow, Gentchoujny*).
- THÉ.** Constituants du thé de Java, 4, 1531 (*Maurenbrecher, Tollens*). — Infl. des infusions sur les diastases digestives, 4, 1576 (*Togami*).
- THÉBAÏNE.** Oxydat. à l'ozone, 4, 1253 (*Pschorr, Einbeck*). — Constit., 4, 1259 (*Bucherer*).
- THÉBAÏNE (MORPHO-).** Constit.; prép. et propr. du dér. tribenzoylé, oxydat., 4, 534, 535 (*Pschorr, Halle*).
- THÉBAÏNE (PARANOR-).** Form. du bromométhylate du dér. acétylé à part. de l'acétoxydibromo-dihydro- α -méthylmorphiméthine. Propr., iodo-méth., constit., 4, 1268, 1269, 1270 (*Vongerichten, Densdorf*).
- THÉBAÏNE-QUINONE (MORPHO-).** Prép. du dér. tribenzoylé à part. de la tribenzoylmorphothébaïne. Propr., dér., 4, 535 (*Pschorr, Halle*).
- α -THÉBAÏZONE.** Form. par oxydat. à l'ozone de la thébaïne. Propr. semicarb., 4, 1253 (*Pschorr, Einbeck*).
- THÉBAOL (MÉTHYL-).** Voy. PHÉNANTHRENE (*Acétoxy-4.6-méthoxy-3*).
- THÉBÉNINE.** Form. du dér. triacétylé à part. de l'isocodéinone, 4, 536, 537. — Form. à part de la théé et de la codéinone. Form. du triacétylé à part de la pseuconone, 4, 1261 (*Knorr, Horlein*).
- THÉOBROMINE.** Act. de l'ac. diazozène-sulfonique, 4, 323 (*Burian*).
- THÉOPHYLLINE.** Réduct. électr.; hydroxylé, 4, 241 (*Tafel, Dold*). Act. de l'ac. diazobenzène-sulfique 4, 328 (*Burian*).
- THÉOPHYLLINE (DÉSOXY-).** Form. réduct. électrol. de la théophylline propr., dér. bromé, 4, 241 (*Tafel, Dold*).
- THERMODYNAMIQUE.** Rech. sur l' des syst. liquide-vapeur, 4, 389, (*Schukarew*). — Dissoc. endothermiques et exothermiques, 4, 11 (*v. Laar*). — Etat de certains corps au p^t critique, 4, 1291 (*Trave Usher*). — App. de cours pour vérificat. expérimentale de la loi des gaz parfaits, 4, 1393 (*Dehn*). — Commentaire de la 1^{re} loi de la thermodynamique, 4, 1473 (*Trevor*).
- THERMOMÉTRIE.** Thermomètre à résistances calorimétrique, 4, 648 (*Dickinson, Muller*). — Nouv. p^t fixe: le p^t transf. de $NaBr, 2H^+O$, 4, 1294 (*Richards, Well*). — Etalonnage du thermomètre au-dessous de 0, 4, 121 (*Richards, Jackson*). — Déterm. d'hautes temp. dans les opérations industrielles, 4, 1458 (*Shirrow*); 4, 1458 (*Barnes*).
- THIANTHRÈNE.** Form. par act. de $AlCl_3$ sur le phénylmercaptan, 3, 104 (*Deuss*).
- THIANTHRÈNE (DIOXYDE).** Prép., propr. isomérisat., 3, 1049 (*Deuss*).
- THIANTHRÈNE (MÉTHYL-6).** Prép. du dér. dinitré-1.3-aminé-7 par cond. du chlorure de picryle avec l'amine 6-tolyldimercaptan-3.4. Propr. dér. acétylé. Prép. et propr. du dér. triaminé-1.3.7, 4, 40 (*Fröhlich*).
- THIAZOL (CÉTOTÉTRAHYDRO-)** (Di-). Cte d'ionisat., 4, 644 (*Kanolt*).
- THIAZOL (CÉTO-4-TÉTRAHYDROTHIO-2-).** Prép. et propr., du dér. phénylaminé-3, cond. avec div. ald., 4, 260, 261 (*Andreasch*).
- (α -NAPHTYL-3). Prép. par cond. de l'éth. chloracétique avec l' α -naphtyldithiocarbamate d'Am. Propr., dér. benzylidénique, 4, 261 (*Wagner*).
- (β -NAPHTYL-3). Prép., propr., dér. benzylidénique, furfurylidénique, 4, 261 (*Andreasch*).
- (PHÉNYL-3). Prép. du dér. p-éthoxylé; propr., dér. benzylidénique et furfurylidénique, 4, 262 (*Wagner*).
- THIAZOLINE (CÉTO-2-)** (PHÉNYL-3.4-). (Di-). Form. par cond. de l'isosulfo-

cyanate de phényle avec la bromacétophénone en prés. d'alcool. Propr., **1**, 607 (*v. Walther, Greisenhagen*).
— (*o*-TOLYL-3-PHÉNYL-4-). Prép., propr., **4**, 607 (*v. Walther, Greisenhagen*).

— (*m*-TOLYL-3-PHÉNYL-4-). Prép., propr., **4**, 607 (*v. Walther, Greisenhagen*).

— (*p*-TOLYL-3-PHÉNYL-4-). Prép., propr., **4**, 607 (*v. Walther, Greisenhagen*).

HAZOLINE (PHÉNYL-3-4-) (DI-). Form. du dér. phényliminé-2 par cond. de la diphenylthiourée avec la bromacétophénone; propr., chloroplat., picrate; act. de CS². Dér. *p*-tolyliminé-2, **4**, 606 (*v. Walther*).

HAZOLINE (THIO-2-) (PHÉNYL-3-4-) (DI-). Form. à part. de la phénylimino-2-diphényl-3-4-thiazoline; Propr., **4**, 606 (*v. Walther*).

— (*o*-TOLYL-3-PHÉNYL-4-) Form. à part. de l'*o*-tolylimino-2-*o*-tolyl-3-phényl-4-thiazoline. Propr., **4**, 606 (*v. Walther*).

— (*m*-TOLYL-3-PHÉNYL-4-). Prép., propr., **4**, 606 (*v. Walther*).

— (*p*-TOLYL-3-PHÉNYL-4-). Form. à part. de la *p*-tolylimino-2-*p*-tolyl-3-phényl-4-thiazoline; propr., **4**, 606 (*v. Walther*).

HAZOLINE (*o*-TOLYL-3-PHÉNYL-4-). Prép. et propr. du dér. *o*-tolyliminé-2, chloroplat.; picrate; act. de CS², **4**, 606 (*v. Walther*).

HAZOLINE (*m*-TOLYL-3-PHÉNYL-4-). Prép. du dér. *m*-tolyliminé-2, propr., chloroplat.; act. de CS², **4**, 606 (*v. Walther*).

HAZOLINE (*p*-TOLYL-3-PHÉNYL-4-). Form. du dér. *p*-tolyliminé-2 par cond. de la di-*p*-tolylthiourée avec la bromacétophénone. Propr., dér., act. de CS², **4**, 606 (*v. Walther*).

THIONIQUE (DI-) (AC.). Prép. du sel thalleux, **4**, 211 (*Stortenbecker*).

THIONIQUE (PENTA-) (AC.). Réact. en sol., **3**, 1046 (*Valoton*).

THIONIQUE (TÉTRA-) (AC.). Sels de Rb et Cs, **4**, 90, 91 (*Meyer, Eggerling*). — Act. des alcalis sur le sel de Na, **4**, 568 (*Gutmann*). — Act. des carbonates alcalins sur les sels. Act. de H²O, **4**, 967, 968 (*Gutmann*).

THIONYLE (Chlorure). Act. sur Se et SeO², **4**, 294 (*Lenher, North*). — Cond. avec C²H³OH et AlCl³, **4**, 439 (*Smiles, Bain*). — Act. sur Te et TeO², **4**, 1301 (*Lenher*).

THIOPHÈNE. Réact. color. avec div. ald. arom., **3**, 1042 (*Fleig*). — Relat. entre la constit. et les propr. optiques, **4**, 652 (*Bruhl*).

— (α -Iodo-). Cond. du dér. Mg avec div. cétones, **3**, 1053 (*Thomas*).

THIOPHÈNE (ISOHEPTÉNYL-). Prép., propr., **3**, 1053 (*Thomas*).

THIOPHÈNE (ISOPROPÉNYL-). Prép., propr., **3**, 1053 (*Thomas*).

THIOPHÈNE (PHÉNYL-2-4-) (DI-). Form. par act. de Am²S sur l'acétophénone, **4**, 1432 (*Fromm, Hoeller*).

THIOPHÈNE (PHÉNYL-) (TÉTRA-). Form. à part. du tétrasulfure de tolane et à part. du disulfure de tolane, **4**, 135, 136. — Form. à part. du thiolbenzoate de Na, **4**, 1432 (*Fromm, Schmoldt*).

THIOPHÈNE-CARBONIQUE-2 (AC.). Pt de solidifcat. et conduct. des mél. avec le dér. β , **4**, 277 (*Voermann*).

THIOPHÈNE-CARBONIQUE-3 (AC.). Pt de solidifcat. et conduct. électr. des mél. avec le dér. α , **4**, 277 (*Voermann*).

THIOPHÉNYLCABBINOL (METHYL-) (DI-). Prép., propr., **3**, 1052 (*Thomas*).

THIOPHÉNYLCARBINOL (PHÉNYL-) (DI-). Prép., propr., **3**, 1053 (*Thomas*).

THIOPHÉNYLCARBINOL (PHÉNYLMÉTHYL-). Prép., propr., **3**, 1053 (*Thomas*).

THIOPHÉNYLCARBINOL (PROPYL-) (DI-). Prép., propr., **3**, 1053 (*Thomas*).

THIOPHTÈNE. Form. par act. de S sur l'acétylène. Prép. et propr. du dér. dibromé, **3**, 151, 154 (*Capelle*).

THORIUM. Act. catalyt. de ThO² sur les alc. prim., **3**, 83. — Act. de ThO² sur l'alc. ammoniacal, **3**, 568 (*Sabatier, Mailhe*). — Prép. du fluorure, de l'oxyde et du silicate double de K crist., **3**, 1003. — Act. de H²S sur ThCl⁴. Prép. et propr. de ThS² et ThOS, **3**, 1103 (*Duboin*). — Oxyfluorure et fluorure, **4**, 1177 (*Chauvanet*). — Iodomercurate, **3**, 1177 (*Duboin*). — Prép. et propr. de l'oxysulfure, **4**, 159 (*Hausser*). — Sulfate double stannique, **4**, 211 (*Weinland, Kühn*). — Propr. du *m*-nitrobenzène-sulfonate, **4**, 218 (*Holmberg*). — Dos. de Ce en prés. de Th, **4**, 287 (*Meyer, Schweitzer*).

— Exist. du mésothorium., prod. de dégradat. de Th, **4**, 417, 418 (*Hahn*). — Propr. des mél. calcinés d'oxydes de Th et Ce, **4**, 427 (*Meyer, Anschütz*). — Prés. de la subst. mère de Ra, **4**, 565 (*Hahn*).

— Dos. électrol. avec cathode de Hg, **4**, 731 (*Mc Cutcheon*). — Electrol. du chlorure avec cathode de Hg et anode rot. d'Ag, **4**, 731, 732 (*Mc Cutcheon, Smith*). — Act. de SiO² sur ThO², **4**, 758 (*Gerstein*). — Form. de CO² à part. du nitrate de Th, **4**, 888 (*Cameron, Ramsay*). — Hydrol. des sels, **4**, 965 (*Denham*). — Act. des

- nitrate de Ag et Hg sur la thorine, 4, 979 (*Biltz, Zimmermann*). — Radioact., sa variat., 4, 1174 (*Mc Coy, Ross*). — Sép. de Ti à l'état de salicylate, 4, 1382 (*Dittrich, Freund*). — Tens. de dissoc. du sulfate, 4, 1393 (*Woehler, Pludemann*).
- THULIUM.** Sép. des terres yttriques, 4, 474. — Sép. par fractionnement des bromates, 4, 836, 1115 (*James*). — Prés. dans la gadolinite, 4, 1035 (*Bettendorff*).
- THUYÈNE.** Act. des hydracides, 4, 710 (*Wallach*).
- THYMINÉ.** Form. à part. de l'ac. nucléique, 4, 1338 (*Steudel*). — Form. par hydrol. de l'ac. nucléique du placenta humain, 4, 1344 (*Kikkaji*).
- THYMINÉ-CARBONIQUE-5 (Ac.).** Prép. à part. de l'ac. éthylothio-2-oxy-6-pyrimidine-acétique-5; propr., sol de K, Pb, éth. éthyl., act. de SO^2H^2 , 4, 1158 (*Wheeler, Spoh*).
- THYMOL.** Oxydat. par le ferment oxydant des champignons, 3, 350. — Transf. en dithymol, 3, 588 (*Cousin, Hérissey*). — Synth. à part. de l'ac. oxy-3-*p*-toluïque. Eth. méthyl., 3, 732 (*Béhal, Fiffeneau*). — Réact. avec l'huile de sésame et HCl, 3, 987. — Réact. color. avec les ald. *p*-oxybenzoïque, *p*-diméthylamino-benzoïque, anisique, 3, 1040, 1041 (*Fleig*). — Solub. dans CO^2 liq., 4, 598 (*Buchner*). — Conduct. des sol. dans HBr, 4, 469 (*Archibald*). — Act. des réact. de Nessler, Sachsse, Knapp, 4, 1653 (*Rosenthaler*).
- THYMOL (Iso-).** Prép., propr., éth. méthyl., 3, 730 (*Béhal, Fiffeneau*).
- THYMO QUINONE.** Prép. et réduct. de l'oxime; semicarbazone, 4, 482 (*Borsche, Reclaire*).
- THYMYLE-PHÉNYLE (Oxyde).** Prép., propr., 4, 671 (*Ullmann, Sponagel*).
- THYRINE (Iodo-).** Groupes fixateurs d'iode, 4, 363 (*Nürnberg*).
- TIGLIQUE (Ald.).** Cond. avec div. dér. organo-Mg, 4, 1203 (*Abelmann*). — Form. à part. de la résine de gayac, 4, 1636 (*Richter*).
- TIODINE.** Compos., 4, 1598 (*Flury*).
- TITANE.** Act. de TiO^2 sur l'alc. ammoniacal, 3, 568 (*Sabatier, Mailhe*). — Prép. et propr. de TiI^2 , 3, 899 (*Defacqz, Copaux*). — Comb. du sulfate avec les sulfates alcalino-terreux, 4, 210 (*Weinland, Kühl*). — Dos. de Fe en prés. de Ti, 4, 285 (*Gooch, Newton*). — Dos. colorim., 4, 557 (*Walton*). — Act. de H^2O^2 sur TiO^2 . Acétate et phosphosphate de Ti hexavalent, 4, 655 (*Faber*). — Electrol. du chlorure avec cathode de Hg et anode rotative d'Ag, 4, 731, 732 (*Mc Catcher, Smith*). — Act. de SiO^2 sur Ti^2 , 4, 758 (*Gerstein*). — Emploi du chlorure comme indicateur dans le titrage de H^2O^2 par SO^2Fe , 4, 9 (*Mathewson, Calvin*). — Poids spécif. du fluotitanate de Zn, 4, 90 (*Gossner*). — Emploi du trichlorure en anal. volum., 4, 102 (*Knecht, Hibbert*). — Act. de $(\text{SO}^2)\text{Ti}^2$ sur MnO^2K , sur les sels de Cu (Exp. de cours), 4, 1036 (*Knecht*). — Rech. qualit., 4, 1390 (*Noves, Spear, Bray*). — Sép. de Zn à l'état de salicylate, 4, 1381. — Sép. de Fe. Sép. de Th à l'état de salicylate, 4, 1382 (*Dittrich, Freund*). — Tens. de dissoc. du sulfate. Sulfates basiques, 4, 1293 (*Woehler, Pludemann*). — Act. de NH^3 , 4, 1396 (*Henderson, Galletly*). — Applic. de TiCl^3 à la déterm. des chlorates, 4, 1453 (*Knecht*). — App. de TiCl^3 au dos. volum. de Fe et Cr, 4, 1453 (*Jatar*).
- TOLANE.** Propr. des mél. de di et tetrachlorure. Ident. d'un de ces mé. avec l'hexachlorure de ditolane, 4, 1622 (*Marckwald, Karczag*).
- TOLANE (Disulfure).** Form. par dist. du dithiobenzoate de Pb. Propr. act. des alcalis, de Cu, de H, 4, 143, 1433 (*Fromm, Schmoldt*).
- TOLANE (Tétrasulfure).** Form. à part. de l'ac. thiolbenzoïque, des sulfures ou disulfure de benzyle, transf. à tétraphénylthiophène, 4, 145, 142 (*Fromm, Schmoldt*).
- o-TOLIDINE.** Cond. avec CS^2 et NH^3 , 4, 161 (*Lossenitch*). — Transf. à *m*-ditolyle, tolidine-dihydrazine, etc., constit., 4, 1063, 1064 (*Schultz, Rohde, Vicari*). — (*Bromo-5.5'*-) (*Di*). Prép., propr., 4, 448 (*Moir*).
- p-TOLUACÉTODINITRILE.** Act. du nitril d'amyle, 4, 246 (*Lublin*).
- TOLUÈNE.** Form. par hydrogénat. catalyt. de benzoylacétone, 3, 83 (*Sabatier, Mailhe*). — Cond. avec l'azotate d'éthyle et AlCl^3 , 3, 72 (*Bodtker*). — Act. de CH^2Cl^2 , CHCl^3 , $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^2$ en prés. de AlCl^3 , 3, 1050 (*Lavaux*). — Prés. dans l'essence de térébenthine finlandaise, 4, 63 (*Aschan*). — Rech. quant. sur l'ac. de Br., act. de div. catalyseurs, 4, 121 (*van der Laan*). — Form. à part. de la benzophénone-oxime, 4, 131 (*Kononov, Milier*). — Act. des vap. sur la levure pressée, 4, 376 (*Herzog, Harth*). — Miscibilité avec les sol. alcalines à div. phénols, 4, 738, 739 (*Schneider*). — Act. sur la tétrachloro-o-quinone.

- 4, 787 (Jackson, McLaurin).** — Form. par act. de la chaleur sur le benzylate de Na, **4, 793 (Higley).** — Spectre d'absorp. de la vap. à div. temp. et pressions, **4, 835 (Hartley).** — Form. par réduct. catalyt. sous pression de l'ald. benzoïque et de l'alc. benzyl., **4, 846 (Ipatiew).** — Cond. avec l'ac. benzilique, **4, 867 (Bistrzycki, Mauron).** — Prés. dans les essences de térébenthine russes, **4, 1081 (Schindelmeiser).** — Coeff. de partage du l'aniline entre C^H₄ et l'eau, **4, 1234 (Riedel).** — Act. de Cl, infl. de la lumière et de O, **4, 1296 (Luther, Goldberg).** — Act. de O₃, **4, 1385 (Molinari).** — Cond. avec le chlorure de cyclohexyle et AlCl₃, **4, 1563 (Koursanof).** — Cond. avec le chlorure d'acétyle et AlCl₃, **4, 1619 (Thomae, Lehr).** — (**Azimino-3.4.**). Prép. et propr., des dér. crotonylés, **4, 255 (Fichter, Preisswerk).** — Dér. butyrylé-4, isovalérylé-4, isoamylacétyle-4, diméthylacrylé-4 et cinnamylé-4, **4, 255 (Fichter, Rosenberg).** — (**Azo-2.2.**). Prép. par act. de l'amalgame de Mg sur l'o-nitrotoluène, **3, 475 (Chavassieu).** — — (**Nitro-6.6'-oxy-5.**) (**Di.**). Form. à part. de l'azoxyque corresp.; propr., dér. acétylé, **4, 666, 667 (Brandt, Zoller).** — (**Azo-3.3.**) (**Diazo.**). Form. du sulfate double de K à part. de l'ac. toluène-azo-*m*-tolylhydrazine-β-sulfonique, **4, 1614 (Trøger, Warnecke, Schaub).** — (**Azo-4.4.**). Prép. par act. de l'amalgame de Mg sur le *p*-nitrotoluène, **3, 475 (Chavassieu).** — (**Azoxy-2.2.**). Propr., **4, 1537 (Rotarsky).** — — (**Nitro-6.6.**) (**Di.**). Form. par réduct. électrol. du dinitrotoluène-1.6; propr., transf. en oxyazoïque, **4, 666, 667 (Brandt, Zoller).** — (**Azoxy-3.3.**). Propr., **4, 1537 (Rotarsky).** — (**Azoxy-4.4.**). Propr., **4, 1537 (Rotarsky).** — — (**Nitro-2.2.**) (**Di.**). Form. par réduct. électrol. du dinitro-2-4-toluène. Propr., **4, 666, 667 (Brand, Zoller).** — (**Bromo-2.**). Form. par bromurat. directe du toluène. Dos. dans les mél. avec le dér. 4 et avec le bromure de benzyle, **4, 121 (v. der Laan).** — Act. de Mg, **4, 1017 (Spencer, Stokes).** — (**Bromo-4.**). Form. par bromurat. directe du toluène. Dos. dans les mél. avec le dér. 2 et avec C^H₃CH²Br, **4, 121 (v. der Laan).** — (**Bromo.**) (**Penta.**). Form. à part. du propyl-2-cymène, **4, 455 (Klages).** — (**Chloro-2-nitro-3.**). Oxydat., **4, 122 (Cohen, Hodsman).** — (**Chloro-2-nitro-4.**). Oxydat., **4, 122 (Cohen, Hodsman).** — (**Chloro-2-nitro-5.**). Oxydat., **4, 122 (Cohen, Hodsman).** — (**Chloro-2-nitro-6.**). Oxydat., **4, 122 (Cohen, Hodsman).** — (**Chloro-3-nitro-2.**). Oxydat., **4, 122 (Cohen, Hodsman).** — Form. à part. de la chloro-5-nitro-6-*o*-toluidine. Propr., oxydat., **4, 667, 668 (Brand, Zoller).** — (**Chloro-3-nitro-4.**). Oxydat., **4, 122 (Cohen, Hodsman).** — (**Chloro-3-nitro-5.**). Oxydat., **4, 122 (Cohen, Hodsman).** — (**Chloro-3-nitro-6.**). Oxydat., **4, 122 (Cohen, Hodsman).** — (**Chloro-4-nitro-2.**). Oxydat., **4, 122 (Cohen, Hodsman).** — (**Chloro-4-nitro-3.**). Oxydat., **4, 122 (Cohen, Hodsman).** — (**Diazo-2.**). Transf. en dichlorindazol, **4, 337 (Bamberger, Wildt).** — — (**Nitro-4.**). Act. de NaOH, **4, 125 (Erban, Mebus).** — (**Diazo-3.**). Cond. avec SO₃, **4, 1613 (Trøger, Schaub).** — (**Diazo-4.**). Act. de NaOH, **4, 125 (Erban, Mebus).** — Cond. avec l'isonitrosoacétone, **4, 243 (Borsche).** — Cond. avec la triazol-1.2.3-one-5, l'ac. triazol-1.2.3-one-5-acétique-1, **4, 331 (Curtius, Thompson).** — Cond. avec l'acétoxime. Propr. du prod. de cond., **4, 1054 (Bresler, Friedmann, Mai).** — — (**Bromo-5-chloro-3.**) Décomp. de l'acétate ou du bicarbonate. Cond. avec le β-naphtol, **4, 915, 916 (Orton, Reed).** — — (**Nitro-2.**). Act. de NaOH, **4, 125 (Erban, Mebus).** — — (**Nitro-3.**). Copul. avec l'ac. salicylique, **4, 866 (Grandmougin, Guisan).** — (**Fluoro-2.**). Chal. de combust. et de form., **3, 1048 (Swarts).** — (**Fluoro-4.**). Chal. de combust. et de form., **3, 1048 (Swarts).** — (**Iodo-3.**). Transf. en *m*-ditolyle, **4, 1064 (Schultz, Rohde, Vicari).** — (**Iodo-4.**). Act. de Mg, **4, 1017 (Spencer, Stokes).** — (**Iodylo-4.**). Cond. avec la *p*-iodoso-acétanilide, **4, 860 (Willgerodt, Naegeli).** — (**Nitro.**). Form. à part. de la benzophénonoxime, **4, 132 (Konovalof, Miller).** — (**Nitro-2.**). Act. de l'amalgame de Mg, **3, 474 (Chavassieu).** — Form. par cond. du toluène avec l'azotate

- d'éthyle et AlCl_3 , **3**, 728 (*Bœdtker*). — Propr. des 2 formes isom., **4**, 5 (*Knœvenagel*). — Oxydat., **4**, 122 (*Cohen, Hodsmann*). — Dér. mercurique. Propr., **4**, 857, 858 (*Reissert*). — Pt. de transf., **4**, 1318 (*Ostrowskisslensky*).
- (*Nitro-3-*). Act. de l'amalgame de Mg, **3**, 474 (*Chavassieu*). — Oxydat., **4**, 122 (*Cohen, Hodsmann*).
- (*Nitro-4-*). Act. de l'amalgame de Mg, **3**, 474 (*Chavassieu*). — Form. par cond. de l'azotate d'éthyle avec le toluène et AlCl_3 , **3**, 728 (*Bœdtker*). — Oxydat., **4**, 122 (*Cohen, Hodsmann*). — Solidificat., **4**, 289, 290 (*Young, Burke*). — Act. de HgO , **4**, 858 (*Reissert*). — Act. des alcalis, **4**, 1064 (*Green, Davies, Horsfall*).
- (*Nitro-2.4-*) (*Di-*). Act. de l'hydrosulfite de Na, **3**, 500 (*Seyewetz, Noel*). — Réduct. électrol., **4**, 666 (*Brandt, Zoller*). — Comb. mercurique, **4**, 858 (*Reissert*). — Cond. avec la *p*-nitrosotétraméthyl-*m*-phénylène-diamine, **4**, 1133 (*Sachs, Appenzeller*). — Oxydat., **4**, 1212 (*Curtius, Bollenbach*).
- (*Nitro-2.5-*) (*Di-*). Cond. avec le diméthyl-3.5-nitroso-4-pyrazol., **4**, 599 (*Sachs, Asleben*).
- (*Nitro-2.6-*) (*Di-*). Réduct. par NaHS , **4**, 242 (*Brandt*). — Réduct. électrol., **4**, 666 (*Brand, Zoller*). — Transf. en chloro-6-*o*-crésol et ac. chloro-6-méthoxy-2-benzoïque, **4**, 705 (*Ulmann, Panchaud*).
- (*Nitro-3.5-*) (*Di-*). Act. de l'hydrosulfite de Na, **3**, 231 (*Seyewetz, Noel*).
- (*Nitro-2-nitroso-4-*). Form. à part. de la nitro-2-*p*-tolylhydroxylamine. Propr., **4**, 668 (*Brand, Zoller*).
- (*Nitro-2-nitroso-6-*). Form. à part. de la nitro-6-*o*-tolylhydroxylamine, propr., **4**, 667 (*Brand, Zoller*).
- TOLUÈNE** (ACÉTYL-2.4-) (*Di-*). Form. du dér. oxy-5 par act. de CHCl_3 et $\text{C}^3\text{H}^5\text{ONa}$ sur l'acétylacétone, **4**, 204 (*Kœtz, Zœrnig*).
- TOLUÈNE** (ETHYL-4-). Prép. et propr. des dér. β -dichloré et β -trichloré, **4**, 1073, 1074 (*Auwers, Hessenland*).
- TOLUÈNE** (ISOPROPÉNYL-4-). Prép. et propr. du dér. β -chloré, **4**, 1074 (*Auwers, Hessenland*).
- TOLUÈNE** (ISOPROPYL-4-). Prép. et propr. du dér. β -dichloré, **4**, 1074 (*Auwers, Hessenland*).
- TOLUÈNE** (PSEUDO-ALLYL-3-). Prép. du dér. hydroxylé-2 par cond. de l'éth. oxy-2-*m*-toluïque avec CH^3MgI . Propr., dér. *o*-méthylé, réduct., **3**, 730 (*Béhal, Tiffeneau*).
- TOLUÈNE** (PSEUDO-ALLYL-4-). Prép., propr., transf. en thymol, **3**, 731, 732 (*Béhal, Tiffeneau*).
- TOLUÈNE** (VINYL-4-). Prép. et propr. du dér. β -chloré, **4**, 1073 (*Auwers, Hessenland*).
- o-TOLUÈNE-AZO-BENZOÏQUE-3'** (Ac.). Form. du dér. oxy-6' par cond. de diazo-*o*-toluène avec l'ac. salicylique. Propr. dér. acétylé, **4**, 485 (*Grandmougin, Guisan, Freimann*).
- p-TOLUÈNE-AZO-BENZOÏQUE-3'** (Ac.). Prép. et propr. des dér. oxy-4' et nitro-2-oxy-4', dér. acétylés, act. de l'hydrosulfite, **4**, 866 (*Grandmougin, Guisan*).
- o-TOLUÈNE-AZO-BENZOÏQUE Bis-3.5'** (Ac.). Prép. et propr. du dér. oxy-6, dér. acétylé, **4**, 485 (*Grandmougin, Guisan, Freimann*).
- m-TOLUÈNE-AZO-FORMAMIDE**. Prép., **4**, 482 (*Borsche, Reclaire*).
- o-TOLUÈNE-AZO-FORMANILIDE**. Prép. et propr. du dér. aminé-4, **4**, 482 (*Borsche, Reclaire*).
- m-TOLUÈNE-AZO-FORMANILIDE**. Prép. et propr. du dér. aminé-4, **4**, 483 (*Borsche, Reclaire*).
- p-TOLUÈNE-AZO-IMIDE**. Form. à part. de la *p*-diazotoluène-acétoxime, **4**, 1054 (*Bresler, Friedmann, Mai*).
- p-TOLUÈNE-AZO-MÉTHYLAMINE** (BENZÈNE-AZO-). Prép. par cond. du diazo-benzène avec la *p*-tolylméthyltriazine; propr., **4**, 584 (*Dimroth, Ebbk, Gruhl*).
- p-TOLUÈNE-AZO-PHÉNOL-4'**. Couleur des sol. des éthers, **4**, 291 (*Hantzsch, Glover*).
- o-TOLUÈNE-AZO-PHÉNOL** (TRIS-2.4.6-). Prép., propr., dér. acétylé, **4**, 485 (*Grandmougin, Guisan, Freimann*).
- TOLUÈNE-SULFONIQUE** (Nitro-4-) (Ac.). Réduct. par SnO^2NaH , **4**, 1330 (*Goldschmidt*).
- TOLUÈNE-SULFONIQUE-3'** (Nitro-6-thio-4-) (Ac.). Prép., propr., sulfochlorure, réduct., **4**, 864 (*Fichter, Frœhlich, Jalou*).
- TOLUHYDROQUINONE**. Form. par hydrogénat. catal. de la toluquinone. Propr., **3**, 83 (*Sabatier, Mailhe*). — Form. par oxydat. du *p*-crésol par $\text{S}^{\text{O}}\text{K}^2$, propr., **4**, 1156 (*Kumagai, Wolfenstein*).
- o-TOLUIDINE**. Viscosité des mél. avec le *m*-crésol, **3**, 235, 238 (*Tsakalotos*). — Chaleur de neutralisat. par l'ac. benzoïque et par l'ac. picrique en sol. benzénique, picrate, **3**, 1018, 1021. — Chaleur de neutralisat. du dér. *n*-diméthylé par l'ac. picrique en sol. benzénique, picrate, **3**, 1025 (*Vignon, Evieux*). — Formes isom., **4**, 6 (*Knœvenagel*). — Act. de l'ac. de Caro sur le dér. *n*-diméthylé, **4**.

- 305 (*Bamberger, Rudolf*). — Destinée du dér. *n*-diméthylé dans l'org. animal, **4**, 361 (*Hildebrandt*). — Cond. avec CH^3O , **4**, 124. — Cond. du dér. formylé avec CH^3O , **4**, 129 (*Orlof*). — Act. sur l'ac. citradibromométhylsuccinique, *o*-tolylimides citraconique, citradibromométhylsuccinique, bromocitraconique et *o*-toluidométhylsuccinique, propr., **4**, 252 (*Fichter, Tschudin*). — Iodurat. du dér. acétylé, **4**, 254 (*Fichter, Philipp*). — Dér. dinitro-3.5-benzoylé, **4**, 788 (*Johnson, Meade*). — Cond. avec l'éthylthio-2-éthoxy-5-chloro-6-pyrimidine, **4**, 817 (*Johnson, Mc Collum*). — Cond. avec la chloro-6-éthylthio-2-pyrimidine, **4**, 818 (*Johnson, Johns, Heyl*). — Iodurat. du dér. acétylé, **4**, 860 (*Willgerodt, Heussner*). — Form. du dér. acétylé par cond. avec le cétène, **4**, 984 (*Wilmore*). — Act. de l'ac. dichloracétique, **4**, 993, 994 (*Ostromisslensky*). — Cond. avec le chloral, **4**, 1132 (*Wheeler*). — Cond. avec le dibromo-pentane-1.5, **4**, 1217 (*Scholtz, Wassermann*). — Prép. industrielle, **4**, 1659 (*Friswell*).
- (*Chloro-4*). Cond. avec l'hydrol de Michler et le tétraméthylamino-di-*o*-tolylcarbinol, **4**, 925 (*Reitzenstein, Schwerdt*).
- (*Chloro-5-nitro-6*). Form. à part. de la nitro-6-*o*-tolylhydroxylamine, propr., **4**, 667 (*Brand, Zoller*).
- (*Iodo*). Prép. et propr. du dér. acétylé, dichlorure, **4**, 860. — Prép. du dér. acétylé-*n*-chloré, propr., **4**, 861 (*Willgerodt, Heussner*).
- (*Iodo-5*). Prép., propr., dér., acétylé, transf. en hydrazine, **4**, 254 (*Fichter, Philipp*).
- (*Iodoso*). Prép. et propr. du dér. acétylé, cond. avec l'iodylbenzène, **4**, 860 (*Willgerodt, Heussner*).
- (*Iodylo*). Prép. du dér. acétylé-*n*-chloré, **4**, 861 (*Willgerodt, Heussner*).
- (*Nitro-4*). Form. par réduct. électrol. du dinitro-2.1-toluène, **4**, 667 (*Brand, Zoller*). — Cond. avec l'hydrol de Michler, **4**, 924 (*Reitzenstein, Schwerdt*).
- (*Nitro-6*). Form. par réduct. du dinitroluène-2.6 par NaSH , **4**, 242 (*Brand*). — Form. par réduct. électrol. du dinitroluène-2.6, **4**, 666, 667 (*Brand, Zoller*).
- m*-TOLUIDINE. Cond. avec l'éth. chloracétique, **3**, 371 (*Gault*). — Chal. de neutralisat. par l'ac. picrique en sol. benzénique, picrate, **3**, 1022 (*Vignon, Evieux*). — Réact. colorée, **4**, 61 (*Cromer*). — Transf. en thiourée par CS^2 et H^3O^2 , **4**, 315, 316 (*v. Braun, Beschke*). — Comb. avec les dér. organo-Mg, **4**, 1209 (*Popof*). — Cond. avec le dibromopentane-1.5, **4**, 1218 (*Scholtz, Wassermann*).
- (*Chloro-4*). Cond. avec l'hydrol de Michler et le tétraméthylamino-di-*o*-tolylcarbinol, **4**, 924 (*Reitzenstein, Schwerdt*).
- (*Nitro-4*). Cond. avec l'hydrol de Michler et le tétraméthylamino-di-*o*-tolylcarbinol, **4**, 924 (*Reitzenstein, Schwerdt*).
- (*Nitro-5*). Transf. en nitrocresol, **3**, 796 (*Blanksma*).
- p*-TOLUIDINE. Cond. avec l'éth. chloracétique, **3**, 371 (*Gault*). — Act. de l'ac. et de l'éth. pyruviques, **3**, 850 (*Simon*). — Chal. de neutralisat. par les ac. benzoïque et picrique en sol. benzénique, picrate, **3**, 1013, 1018, 1022. — Act. sur le phénol, le nitro et le *m*-dinitrobenzène en sol. benzénique, **3**, 1029 (*Vignon, Evieux*). — Réact. colorée, **4**, 61 (*Cromer*). — Cond. avec CH^3O , **4**, 124. — Cond. du dér. formylé avec CH^3O , **4**, 128, 129 (*Orlof*). — Cond. du dér. thioacétylé avec l'oxalate d'éthyle et $\text{C}^2\text{H}^3\text{ONa}$, **4**, 137 (*Ruhemann*). — Act. sur le sel de pyridine de l'anh. oxymalique. *p*-Toluide et *p*-tolylimide oxymaliques; *p*-toluides *p*-toluidoacrylique et pyruvique, **4**, 234 (*Wohl, Freund*). — Act. sur les ac. citra et mésadibromométhylsucciniques. *p*-Tolylimides *p*-toluidocitraconique, bromocitraconique, méthylloxalacétique et *p*-toluidométhylsuccinique. Pprop., **4**, 252 (*Fichter, Tschudin*). — Act. sur l'ac. crotonique, dér. crotonyle, β -*p*-toluidobutyrylé, dibromobutyrylé, **4**, 254 (*Fichter, Preiswerk*). — Nitrat des dér. butyrylé et isovalérylé. Dér. isoamylacétylé, diméthylacrylique, propr., nitrat.; dér. méthyl-2-penténoïque-3, **4**, 255 (*Fichter, Rosenberger*). — *p*-Toluide α -benzylcrotonique, **4**, 257 (*Fichter, Alberi*). — Act. de l'ac. de Caro sur le dér. *n*-diméthylé, **4**, 305 (*Bamberger, Rudolf*). — Transf. en thiourée par CS^2 et H^3O^2 , **4**, 315, 316 (*Braun, Beschke*). — Destinée du dér. *n*-diméthylé dans l'org. animal, **4**, 361 (*Hildebrandt*). — Cond. avec l'ac. dioxy-3.5-sulfo-7.3-naphthoïque en prés. de SO^2NaH , **4**, 593 (*Bucherer, Seyde*). — Cond. avec la γ -bromopropylméthylcétone, **4**, 598 (*Markwalder*). — Partage des ac. entre la *p*-toluidine et div. bases, **4**, 643, 644 (*Goldschmiedt*). — Dér. dinitro-3.5-benzoylé, **4**, 788 (*Johnson, Meade*). — Cond. avec

- l'éthylthio-2-éthoxy-5-chloro-6-pyrimidine, **4**, 817 (*Johnson, Mc Col-lum*). — Cond. avec la chloro-6-éthylthio-2-pyrimidine, **4**, 818 (*Johnson, Johns, Heyl*). — Mono-hydrate, **4**, 912 (*Beveridge*). — Phé-nylation en prés. d'iode de Cu, **4**, 913 (*Goldberg*). — Act. de l'ac. dichloracétique, **4**, 994 (*Ostromiss-lensky*). — *p*-Toluides de l'ac. mé-saconique et de ses éth. monomé-thyl. et monoéthyl., **4**, 1048 (*Drug-man, Haas, Sieplein*). — Act. sur le chlorure de mésaconyle, **4**, 1049 (*Scharfenberg, Sieplein*). — Form. à part. de la *p*-diazotoluène-acéto-xime, **4**, 1054 (*Bresler, Friedmann, Mai*). — *p*-Toluides α et β et éth. méthyl. corresp. et *p*-tolile de l'ac. phénylsuccinique, **4**, 1060 (*Anschütz, Hahn, Walter*). — Cond. avec le dibromopentane-1.5, **4**, 1218 (*Scholtz, Wassermann*). — *p*-Toluides α et β -chloropropioniques; α , β et γ -chlorobutyriques, **4**, 1252 (*Wolffenstein, Rolfe*). — Prép. et propr. des dér. méthyl. et propylxantho-génacétylés, **4**, 1616 (*Frerichs, Rentschler*). — Prép. industrielle au moyen de l'hydrate, **4**, 1658, 1659 (*Friswell*). — (*Bromo-5-chloro-3*). Prép., propr., **4**, 916 (*Orton, Reed*). — (*Chloro-2*). Cond. avec l'hydrol de Michler et avec le tétraméthyl-diamino-di-*o*-tolylcarbinol, **4**, 924 (*Reitzenstein, Schwerdt*). — (*Chloro-3*). Bromurat., **4**, 916 (*Or-ton, Reed*). — Cond. avec l'hydrol de Michler et le tétraméthyldiamino-di-*o*-tolylcarbinol, **4**, 924 (*Reitzenstein, Schwerdt*). — (*Chloro-3-nitro-2*). Form. à part. de la nitro-2-*p*-tolylhydroxylamine, propr., dér. acétylé, **4**, 667, 668 (*Brand, Zoller*). — (*Chloro-5-nitro-2*) Form. à part. de la nitro-3-*p*-tolylhydroxylamine, propr., **4**, 667 (*Brand, Zoller*). — (*Nitro-2*). Form. à part. de la nitro-2-*p*-tolylhydroxylamine, **4**, 667. — Form. par réduct. du dinitro-2.4-toluène. Propr., dér. acétylé, **4**, 667 (*Brand, Zoller*). — Cond. avec l'hydrol de Michler, **4**, 924 (*Reit-zenstein, Schwerdt*). — (*Nitro-3*). Dér. crotonylé, **4**, 254 (*Fichter, Preiswerk*). — Prép. et propr. des dér. butyrylé, isovalé-rylé, isoamylacétylé, diméthylacry-lique, déshydrat., **4**, 255 (*Fichter, Rosenberger*). — Cond. avec l'hy-drol de Michler, **4**, 923 (*Reitzens-tein, Schwerdt*). *p*-TOLUIDINE-SULFONIQUE-2 (Ac.). Cond. avec l'hydrol de Michler et le tétra-méthyldiamino-di-*o*-tolylcarbinol, **4**, 925 (*Reitzenstein, Schwerdt*). *p*-TOLUIDINE-SULFONIQUE-3 (*Nitro-6* (Ac.). Transf. en dér. xanthogé-que. Propr., **4**, 864 (*Fichter, Frer-lich, Jalou*). *o*-TOLUIDINE-SULFONIQUE-4 (Ac.). Cond. avec l'hydrol de Michler et le tétra-méthyldiamino-di-*o*-tolylcarbinol, **4**, 925 (*Reitzenstein, Schwerdt*). *o*-TOLUIQUE (*Amino-4-bromo-5-oxy-4* (Ac.). Prép., dér. acétylé, **4**, 685 (*Zincke, Fischer*). — (*Bromo-3.5.6-méthoxy- ω -oxy-4* (Tri) (Ac.). Prép., propr., **4**, 686 (*Zincke, Fischer*). — (*Bromo-5-nitro-3-oxy-4* (Ac.). Prép., propr., réduct., **4**, 686 (*Zincke, Fischer*). — (*Bromo-3.5-oxy-4*) (Di) (Ac.). Prép., propr., sel d'Ag, dér. acétyl-éth. méthyl., nitrat., **4**, 694, 695 (*Zincke, Fischer*). — (*Bromo- ω -3.5.6-oxy-4*) (Tetra (Ac.). Prép., propr., dér. acétyl-é, perbromure. Act. de l'acétone, de l'aniline, **4**, 694, 695 (*Zincke, Fis-cher*). — (*Bromo-3.5.6-oxy-4*) (Tri) (Ac.). Prép., propr., sel d'Ag, dér. acétylé; pseudobromure, propr., **4**, 694 (*Zincke, Fischer*). — (*Nitro-3-oxy-4*) (Ac.). Prép., propr., dér. acétylé, bromurat., **4**, 695 (*Zincke, Fischer*). — (*Nitro-5-oxy-4*) (Ac.). Prép., propr., éth. méthyl., **4**, 696 (*Zincke, Fischer*). — (*Oxy-4*) (Ac.). Prép. à part. de l'ac. 3-naphtol-disulfonique-6.8. Act. de Br, nitrat., **4**, 694, 695 (*Zincke, Fischer*). *m*-TOLUIQUE (Ac.). Form. à part. d'ac. dipropargylacétique, **4**, 116 (*Perkin, Simonsen*). — (*Amino-2*) (Ac.). Transf. en nitrile-éth. de l'ac. méthyl-3-*o*-phthalique. Prép. et propr. de l'amide, **4**, 885 (*Jurgens*). — (*Nitro-2*) (Ac.). Amide, nitrile, réduct., **4**, 885 (*Jurgens*). — (*Oxy-2*) (Ac.). Cond. de l'éth. méthyl. avec CH^2MgI , **3**, 73 (*Béhal, Tiffeneau*). — Form. à part. de l'o-crésol par CO^2NaH et CO^2 , **4**, 73 (*Brunner*). *p*-TOLUIQUE (Ac.). Form. à part. de prod. d'oxydat. du limonène par CrO^3Cl^2 , **4**, 1001 (*Headerson*). — (*Oxy-3*) (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. méthyl. méthyle, cond. avec CH^2MgI , **3**, 731 (*Béhal, Tiffeneau*). *o*-TOLUIQUE (Ald.). Réact. color. avec div. phénols et comp. cycliques, **3**, 1038 (*Fleig*). — Diphenylhydrazine, **4**, 1113 (*Rorive, Tollens*).

-TOLUIQUE (Ald.). Réact. color. avec div. phénols et comp. cycliques, **3**, 1038 (*Fleig*). — Diphénylhydrazone, **4**, 1413 (*Rorive, Tollens*).

- (Oxy-2-) (Ald.). Réduct., **4**, 1222 (*Anselmino*).

- (Oxy-4-) (Ald.). Propr. de l'anile, dér. acétylé, méthoxylé, cond. avec CH^2MgI , **4**, 1496 (*Anselmino*).

TOLUIQUE (Ald.). Réact. color. avec div. phénols et comp. cycliques, **3**, 1038 (*Fleig*). — Cond. avec l'éth. bromisobutyrique et div. autres éth. bromes en prés. de Mg, **4**, 854, 855 (*Tseltner, Reformatsky*). — Cond. avec le mononitrile homo-o-phthalique, **4**, 1220 (*Gyr*). — Diphénylhydrazone, **4**, 1413 (*Rorive, Tollens*).

- (Oxy-3-) (Ald.). Propr. de l'anile, act. de div. réactifs, **4**, 1496 (*Anselmino*).

TOLUOPROPIODINITRILE. Act. du nitrile d'amyle, **4**, 247 (*Lublin*).

TOLUQUINONE. Hydrogénat. catalyt., **3**, 83 (*Sabatier, Mailhe*). — Réact. avec l'huile de sésame et HCl, **3**, 987 (*Fleig*). — Prép. des oxime-2-semicarbazone-5 et oxime-5-semicarbazone-2, propr., réduct., **4**, 482 (*Borsche, Reclaire*). — Prép. à part. de l'hydroquinone corresp. propr., **4**, 1136 (*Kumagai, Wolfenstein*). — Form. du dér. tribromé-3.4.6, **4**, 1137 (*Zincke, Klostermann*).

TOLUYLACÉTIQUE (Ac.). Form. du nitrile isonitrosé par act. du nitrile d'amyle sur le *p*-toluacétodinitrile, **4**, 246 (*Lublin*).

-TOLUYL- β -ACRYLIQUE (Ac.). Prép. et propr. du dér. méthoxylé-4, **4**, 932 (*Bentley, Gardner, Weizmann*).

-TOLUYLBENZOIQUE-2' (Ac.). Prép. du dér. méthoxy-4, propr., dér. bromé, transf. en méthoxyméthylanthraquinone, **4**, 931. — Prép. et propr. des dér. méthoxy-6, diméthoxy-4'.6, transf. en méthylanthraquinones corresp., **4**, 931, 932. — Prép. et propr. des dér. oxy-2, oxy-6, dioxy-4'.6, transf. en méthylanthraquinones corresp., **4**, 932 (*Bentley, Gardner, Weizmann*).

-TOLUYLBENZOIQUE-2' (Ac.). Prép. et propr. des dér. oxy-2, dioxy-4'.2, transf. en anthraquinones corresp., **4**, 932 (*Bentley, Gardner, Weizmann*).

OLUYLE-ACÉTYLE. Form. de l'oxime par cond. du *p*-diazotoluène avec l'isonitrosoacétone, propr., dioxime, **4**, 243 (*Borsche*).

TOLYLÈNE-DIAMIDE-1.3.4. Cond. avec CS^2 et NH^3 , **4**, 161 (*Losanitsch*). — Dér. crotonylés 3 et 4. Act. de l'ac.

cinnamique, **4**, 254, 255 (*Fichter, Preiswerk*). — Prép. et propr. des dér. butyrylé, isovalérylé, isoamylacétylé, diméthylacrylé et cinnamylé 4, transf. en imidazol, **4**, 255 (*Fichter, Rosenberger*).

p-TOLUYLMÉTHANE (BENZOYL-). Prép. de div. dér. hydroxylés et méthoxylés et transf. en méthylflavones corresp., **4**, 1150, 1151 (*Tambor*).

m-TOLUYL- β -PROPIONIQUE (Ac.). Prép. et propr. du dér. méthoxylé-4, **4**, 932 (*Bentley, Gardner, Weizmann*).

p-TOLYLACÉTIQUE (Ac.). Form. à part. du β -trichloréthyl-4-toluène, **4**, 1074 (*Auwers, Hessenland*).

p-TOLYLAMINE (Di-). Transf. en tétra-*p*-tolylhydrazine, **4**, 994 (*Wieland*).

p-TOLYLAMINE (PHÉNYL-). Prép. par phénylat. de la *p*-toluidine, **4**, 913 (*Goldberg*).

p-TOLYLAMINE (Tri-). Prod. d'add. colorés avec PCl^5 , SbCl^5 , perbromures, dér. dibromé, **4**, 935 (*Wieland*).

p-TOLYLAMINE-CARBONIQUE-2' (PHÉNYL-) (Di-) (Ac.). Prép. par cond. de l'ac. diphenylamine-*o*-carb. avec $\text{CH}^2\text{-C}^2\text{H}^4\text{I}$. Propr., **4**, 12 (*Goldberg, Nimerowsky*).

m-TOLYLAMINO-ACÉTIQUE (Ac.). Prép. et réduct. de l'éth., **3**, 372 (*Gault*).

p-TOLYLAMINO-ACÉTIQUE (Ac.). Prép. et réduct. de l'éth., **3**, 371 (*Gault*).

o-TOLYLAMINO-ACÉTIQUE (*o*-TOLYL-) (Ac.). Form. du dér. aminé par cond. de l'ac. dichloracétique avec l'*o*-toluidine. Propr., **4**, 994 (*Ostrowsky*).

p-TOLYLAMINO- δ -BUTYLIQUE- β (Alc.). Prép., propr., **4**, 598 (*Markwalder*).

p-TOLYLAMINO- β -BUTYRIQUE (Ac.). *p*-Toluide, **4**, 254 (*Fichter, Preiswerk*).

o-TOLYLAMINO-CITRACONIQUE (Ac.). *o*-Tolylimide, propr., **4**, 252, (*Fichter, Tschudin*).

p-TOLYLAMINOCITRACONIQUE (Ac.). *p*-Tolylimide, propr., act. de SO^4H^2 , **4**, 252 (*Fichter, Tschudin*).

p-TOLYLAMINO- γ -PROPYLÉTONE (MÉTHYL-). Prép., propr., oxime, chlorh., **4**, 598 (*Markwalder*).

o-TOLYLAMINO-SUCCINIQUE (MÉTHYL-) (Ac.). *o*-Tolylimide, propr., **4**, 252 (*Fichter, Tschudin*).

p-TOLYLAMINO-SUCCINIQUE (MÉTHYL-) (Ac.). *p*-Tolylimide, propr., **4**, 252 (*Fichter, Tschudin*).

o-TOLYLAMMONIUM (MÉTHYL-) (Tri-). Destinées de l'iodeur dans l'org. animal, **4**, 361 (*Hildebrandt*).

p-TOLYLAMMONIUM (MÉTHYL-) (Tri-). Destinées de l'iodeur dans l'org. animal, **4**, 361 (*Hildebrandt*).

p-TOLYLAZOIMIDE. Cond. avec C^2H^2 .

- MgBr, 4, 584 (*Dimroth, Elbe, Grubb*).
- o-TOLYL- γ -BUTYRIQUE (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. α -cyané- β -iminé, transf. en éth. diamino-1.3-méthyl-5- β -naphtoïque, 4, 929 (*Atkinson, Thorpe*).
- m-TOLYL- γ -BUTYRIQUE (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. α -cyané- β -iminé, transf. en éth. diamino-1.3-méthyl-6- β -naphtoïque, 4, 929 (*Atkinson, Thorpe*).
- p-TOLYL- γ -BUTYRIQUE (Ac.). Prép. et propr. de l'éth. α -cyano- β -iminé, transf. en éth. diamino-1.3-méthyl-7- β -naphtoïque, 4, 928, 930 (*Atkinson, Thorpe*).
- o-TOLYLCARBINOL (Di-). Cond. du dér. tétraméthyl-diaminé avec div. toluidines substituées, 4, 923, 924, 925 (*Reitzenstein, Schwerdt*).
- p-TOLYLCARBINOL (MÉTHYL-) (Di-). Prép. et propr. du dér. méthoxylé-2, déshydrat., 3, 731 (*Béhal, Tiffeneau*).
- p-TOLYLCARBINOL (Tri-). Act. de HCl, nitrate, sulfate, 4, 1148 (*Norris*).
- o-TOLYLCÉTONE (MÉTHYL-). Prép. du dér. diméthoxylé-3.5. Cond. avec les éth. benzoïque, m-méthoxy-benzoïque, vérratrique, 4, 1151 (*Tambor*).
- p-TOLYLCÉTONE (MÉTHYL-). Form. du dér. cyané, 4, 247 (*Meyer*). — Cond. avec l'éth. iodacétique et Mg, 4, 251 (*Schröter*). — Prép. du dér. diméthoxylé-3.4, cond. avec les 3 ac. méthoxy-benzoïques, avec l'ac. vérratrique, 4, 1150 (*Tambor*). — Form. à part. de la cétone de l'huile de curcuma, 4, 1153 (*Rupe*). — Prép., propr., 4, 1619 (*Thomae, Lehr*). — Act. de l'ac. picrique sur la comb. ammoniacale, 4, 1619. — Act. de NH³. Propr. de la comb. ammoniacale; chloroplat., picrate, transf. en méthyl-ditolylpyridine, 4, 1620 (*Thomae*).
- m-TOLYLCÉTONE (PHÉNYL-). Prép. des dér. diméthoxylé-4'.6 et méthoxylé-4'-oxy-6 par cond. du chlorure anisique avec l'éth. méthyl- du p-crésol, dér. bromé-5-oxy-6-méthoxylé-4', propr. Prép. du dér. oxy-6-nitré-4' par cond. du chlorure p-nitro-benzoïque avec l'éth. méthyl- du p-crésol, propr.; dér. aminé-4'-oxy-6, dioxy-4'.6 et tribromo-dioxy-4'.6, propr., 4, 493, 494 (*Auwers, Rietz*).
- p-TOLYLCÉTONE (PHÉNYL-). Transf. en ac. p-benzoylbenzoïque, 4, 1139 (*Meyer*). — Cond. du dér. ω -dibromé avec le benzène et AlCl³, 4, 1425 (*Schmidin*).
- p-TOLYLCÉTONE-AMMONIAQUE (MÉTHYL-
- azo-). Prép., picrate, 4, 1630 (*Thomae*).
- TOLYLDIMERCAPTAN-3.4. Cond. du dér. aminé-6 avec le chlorure de picryl, dér. tétracétylé, 4, 39, 40 (*Frohlisch*).
- m-TOLYLE (Oxyde). Prép., bromat, nitrat. Propr. des dér. di et tétrabromés, dinitré, diaminé, 4, 72 (*Cook*).
- o-TOLYLE- PHÉNYLE. Form. du dér. octobromé à part. du phényl-2-cymène. Propr., 4, 455 (*Klages*).
- o-TOLYLE- PHÉNYLE (Oxyde). Prép., propr., 4, 670, 671 (*Ullmann, Spanghel*).
- m-TOLYLE- PHÉNYLE (Oxyde). Prép., propr., 4, 671 (*Ullmann, Spanghel*).
- p-TOLYLE- PHÉNYLE (Oxyde). Prép., propr., 4, 671 (*Ullmann, Spanghel*).
- o-TOLYLÉTHANE (Di- α - β -). Prép. et propr. du dér. dinitré-1.4', 4, 1065, 1066 (*Greeu, Davies, Horsfall*).
- m-TOLYL- ÉTHANE (Di- α - β -). Form. du dér. dihydroxylé-2.2'-dianiliné-2.2' par réduct. de l'o-oxy- m-tolylidène-aniline, propr., dér. acétylé, 4, 1222 (*Anselmino*).
- o-TOLYLFORMAZYLBENZÈNE. Prép. et propr. du dér. iodé-5, 4, 254 (*Fichter, Philipp*).
- o-TOLYLGUANYL-4-SEMICARBAZIDE (PHÉNYL-4- Di-). Prép. par act. de l. carbo-di-o- tolylimide sur la phényl-4- semicarbazide. Propr., 4, 251 (*Busch, Blume*).
- o-TOLYLHYDRAZINE. Prép. et propr. de l'o-tolylhydrazide isobutyrique, transf. en indolinone, 4, 279 (*Brauner*). — Act. sur le monochloracétate de Na, 4, 581 (*Busch, Meussdoerffer*). — Oxydat., 4, 862 (*Chataway*).
- (Iodo-5). Prép., propr., hydrazone benzoïque, 4, 254 (*Fichter, Philipp*).
- m-TOLYLHYDRAZINE. Act. sur le chloracétate de Na, 4, 581 (*Busch, Meussdoerffer*).
- p-TOLYLHYDRAZINE. Hydrazone de la pyrazolidone-3.5 et de la diméthyl-1.2-pyrazolidone-3.5, 4, 1515 (*Bulow, Weidlich*). — Act. sur les ac. citri et mésadibromo-méthylsucciniques, 4, 253 (*Fichter, Vortisch*). — Act. sur l'ac. citraconique, 4, 254 (*Fichter, Fugel*). — Hydrazide isobutyrique, transf. en indolinone, 4, 279 (*Brauner*). — Act. sur le monochloracétate de Na, 4, 581 (*Busch, Meussdoerffer*). — Oxydat., 4, 862 (*Chataway*). — Act. sur l'ac. itaibromométhylsuccinique. Hydrazide hydrazide de l'ald.-ac. succinique, 4, 1219 (*Fichter, Guggenheim*). — Cond. de l'hydrazone du mésosuccinate de méthyle avec l'hydrazine, 4, 1514 (*Bulow, Weidlich*).

p-TOLYLHYDRAZINE (TÉTRA-). Prép. à part. de la di-*p*-tolylamine, sels et dér. d'add. colorés, 4, 994, 995 (Wieland).

m-TOLYLHYDRAZINE (TOLUÈNE-AZO-). Hydrazones benzoïque, *p* et *m*-nitrobenzoïques, salicylique, *m*-bromobenzoïque, cinnamique, 4, 1614 (Træger, Warnecke, Schaub).

m-TOLYLHYDRAZINE- β -SULFONIQUE (TOLUÈNE-AZO-) (Ac.). Form. par act. de SO³ sur le chlorure de *m*-diazotoluène. Sels de K, Na, NH⁴, aniline, *p*-toluidine, *m*-xylidine, 4, 1613, 1614 (Træger, Schaub). — Constit., oxydat., comb. avec div. ald., 4, 1614 (Træger, Warnecke, Schaub).

o-TOLYLHYDRAZINO-ACÉTIQUE (Ac.). Prép., propr., 4, 581 (Busch, Meussdœrffer).

m-TOLYLHYDRAZINO-ACÉTIQUE (Ac.). Prép., propr., dér., 4, 581 (Busch, Meussdœrffer).

p-TOLYLHYDRAZINO-ACÉTIQUE (Ac.). Prép., propr., dér., 4, 581 (Busch, Meussdœrffer).

o-TOLYLHYDROXYLAMINE. Form. du dér. nitré-6 par réduct. du dinitrotoluène-2.6. Propr., oxydat., act. de SO³H⁺, 4, 667 (Brand, Zoller).

p-TOLYLHYDROXYLAMINE. Form. du dér. nitré-2 par réduct. électrol. du dinitrotoluène-2.4. Propr., oxydat., act. de Am³S, de HCl, 4, 667, 668 (Brandt, Zoller).

m-TOLYLIDÈNE-ANILINE. Réduct. du dér. *o*-hydroxylé, 4, 1222 (Anselmino).

o-TOLYLIMÉSATINE (*o*-MÉTHYL-). Form. par act. de l'ac. dichloracétique sur l'*o*-toluidine. Propr., transf. en *o*-méthylisatine, 4, 994 (Ostromisslensky).

p-TOLYLIMÉSATINE (*p*-MÉTHYL-). Form. par act. de l'ac. dichloracétique sur la *p*-toluidine, 4, 994 (Ostromisslenski).

o-TOLYLIMIDE (CARBO-DI-). Act. de la phényl-4-semicarbazide, 4, 281 (Busch, Blume).

o-TOLYLIMINO-OXALIQUE (BIS-) (Ac.). Prép. et propr. du chlorure, transf. en α -méthylisatine; éth. éthyl., propr., 4, 1414 (Bauer).

m-TOLYLIMINO-OXALIQUE (BIS-) (Ac.). Prép. et propr. du chlorure, transf. en méthyl-6-isatine, 4, 1414 (Bauer).

p-TOLYLIMINO-OXALIQUE (BIS-) (Ac.). Prép. et propr. du chlorure, transf. en *p*-méthylisatine, 4, 1414 (Bauer).

TOLYLIDONIUM (PHÉNYL-). Sels div. des dér. *o*-acélatiné et *o*-aminé, 4, 860, 861 (Willgerodt, Heusner).

p-TOLYLIDONIUM (PHÉNYL-). Prép. de l'hydrate *p*-acélatiné, sels, 4, 860 (Willgerodt, Naegeli).

p-TOLYLMERCAPTAN. Form. à part. de l'ac. *p*-tolylthioacétique, 4, 17 (Friedlaender, Chwala).

o-TOLYLMÉTHANE (PHÉNYL-). Form. du dér. bromé-5 à part. du benzyl-2-cymène, 4, 455 (Klages).

o-TOLYLMÉTHANE (PHÉNYL-) (Di-) (Amino-4'.4''.5-) (Tri-). Cond. avec le diacétal propargylique, 4, 925 (Reitzenstein, Schwerdt).

— — — (Amino-4'.4''.3-chloro-5-) (Tri-). Prép. du dér. *n*-tétraméthylé-4'.4''. Propr., cond. avec le chlorure de dinitrophénylpyridinium, 4, 925 (Reitzenstein, Schwerdt).

— — — (Amino-4.4.4'-chloro-5-) (Tri-). Prép. du dér. *n*-tétraméthylé-4'.4''. Propr., cond. avec le chlorure de dinitrophénylpyridinium, 4, 924 (Reitzenstein, Schwerdt).

— — — (Amino-4'.4''.5-chloro-3-) (Tri-). Prép. du dér. *n*-tétraméthylé-4'.4''. Propr., cond. avec le chlorure de dinitrophénylpyridinium, 4, 924 (Reitzenstein, Schwerdt).

— — — (Amino-4'.4''.5-chloro-4 (Tri-). Prép. du dér. *n*-tétraméthylé-4'.4''. Propr., cond. avec le chlorure de dinitrophénylpyridinium, 4, 925 (Reitzenstein, Schwerdt).

— — — (Amino-4'.4''.3-sulfo-5-) (Tri-). Prép. du dér. *n*-tétraméthylé-4'.4''. Propr., 4, 925 (Reitzenstein, Schwerdt).

— — — (Amino-4'.4''.5-sulfo-3-) (Tri-). Prép. du dér. *n*-tétraméthylé-4'.4''. Propr., 4, 925 (Reitzenstein, Schwerdt).

— — — (Amino-4.4.4'-nitro-5-) (Tri-). Prép. du dér. *n*-tétraméthylé-4'.4'' par cond. de l'hydrol. de Michler avec *p*-nitro-*m*-toluidine. Propr., colorant corresp., 4, 924 (Reitzenstein, Schwerdt).

— — — (Amino-4'.4''.5-nitro-6-) (Tri-). Prép. du dér. *n*-tétraméthylé-4'.4'' par cond. de l'hydrol. de Michler avec la *m*-nitro-*p*-toluidine. Propr., colorant corresp., 4, 923 (Reitzenstein, Schwerdt).

m-TOLYLMÉTHANE (PHÉNYL-DI-). (Amino-4.4'.3-chloro-6-) (Tri-). Prép. du dér. *n*-tétraméthylé-4'.4''. Propr., cond. avec le chlorure de dinitrophénylpyridinium, 4, 924 (Reitzenstein, Schwerdt).

— — — (Amino-4.4.4'-chloro-6-) (Tri-). Prép. du dér. *n*-tétraméthylé-4'.4''. Propr., cond. avec le chlorure de dinitrophénylpyridinium, 4, 925 (Reitzenstein, Schwerdt).

— — — (Amino-4'.4''.6-chloro-4-) (Tri-). Prép. du dér. *n*-tétraméthylé-4'.4''. Propr., cond. avec le chlorure

- de dinitrophénylpyridinium, 4, 924 (*Reitzenstein, Schwerdt*).
- — — (Amino-4'.4".6-chloro-5-) (*Tri*). Prép. du dér. *n*-tétraméthylé-4'.4". Propr., cond. avec le chlorure de dinitrophénylpyridinium, 4, 924, 925 (*Reitzenstein, Schwerdt*).
- — — (Amino-4'.4".6-nitro-5-) (*Tri*). Prép. du dér. *n*-tétraméthylé-4'.4". Propr., colorant corresp., 4, 923 (*Reitzenstein, Schwerdt*).
- — — (Amino-3.4'.4"-nitro-6-) (*Tri*). Prép. du dér. *n*-tétraméthylé-4'.4". Propr., colorant corresp., 4, 924 (*Reitzenstein, Schwerdt*).
- — — (Amino-4-.4'.4"-sulfo-6-) (*Tri*). Prép. du dér. *n*-tétraméthylé-4'.4". Propr., 4, 925 (*Reitzenstein, Schwerdt*).
- — — (Amino-6.4'.4"-sulfo-4-) (*Tri*). Prép. et propr. du dér. *n*-tétraméthylé-4'.4". 4, 925 (*Reitzenstein, Schwerdt*).
- o-TOLYL MÉTHANE (*Tri*). Prép. et propr. de div. dér. aminotétraméthyl-diaminés, cond. avec le chlorure de dinitrophénylpyridinium, 4, 923, 924 (*Reitzenstein, Schwerdt*).
- TOLYL MÉTHANE (*Tri*-2.2'.3'). Prép. et propr. de div. dér. aminotétraméthyl-diaminés. Cond. avec le chlorure de dinitrophénylpyridinium, 4, 923, 924, 925 (*Reitzenstein, Schwerdt*).
- o-TOLYLOXALAMIDINE (TÉTRA). Prép. et propr., 4, 1414 (*Bauer*).
- o-TOLYPENTAMÉTHYLÈNE-DIAMINE (*Di-n*). Prép., propr., 4, 1217, 1218 (*Scholtz, Wassermann*).
- p-TOLYL-β-PROPIONIQUE (Ac.). Act. du nitrite d'amyle sur le nitrile β-iminé. Form. du sel d'Am du nitrile α-isonitrosé-nitrosiminé; propr., transf. en isonitroso-*p*-tolylisoxazolone, 4, 246, 247 (*Lublin*).
- o-TOLYLPROPIONIQUE (β-PHÉNYLSULFO-) (Ac.). Prép., propr., 4, 1504 (*Posner*).
- m-TOLYLPROPIONIQUE (β-PHÉNYLSULFO-) (Ac.). Prép., propr., 4, 1504 (*Posner*).
- p-TOLYLPROPIONIQUE (β-PHÉNYLSULFO-) (Ac.). Prép., propr., 4, 1504 (*Posner*).
- TOLYLSULFOXYDE (*Di*). Form. par act. de $\text{SOCl}_2 + \text{Fe Cl}_3$ sur l'heptane du pétrole, 4, 1497 (*Hofmann, Ott*).
- o-TOLYLTHIOACÉTIQUE (Ac.). Prép., propr., 4, 17 (*Friedlaender, Chwala*).
- p-TOLYLTHIOACÉTIQUE (Ac.). Prép., propr., 4, 17 (*Friedlaender, Chwala*).
- o-TOLYLTHIOCARBAMIQUE (Ac.). Cond. de l'éth. éthyl. avec la bromacétophénone, 4, 607 (*v. Walther, Grefenhagen*).
- m-TOLYLTHIOCARBAMIQUE (Ac.). Cond. de l'éth. éthyl. avec la bromacétophénone; 4, 607 (*v. Walther, Grefenhagen*).
- p-TOLYLTRIAZINE (MÉTHYL-). Prép., propr., sel d'Ag, 4, 584 (*Dimroth, Eble, Gruhl*).
- p-TOLYLTRIAZINE (PHÉNYL-). Prép., propr., 4, 584 (*Dimroth, Eble, Gruhl*).
- TOURBE. Emploi pour l'épuration des eaux d'égout, 2, 528 (*Hunts, Laine*).
- TOXICODENDRINE. Nature chimique, 4, 815 (*Acree, Syme*).
- TOXICOLOGIE. Colorat. des urines dans l'empoisonnement par le lysol, 4, 365 (*Matter*). — Toxicité des comp. du chrome, 4, 380 (*Lewin*). — Toxicité de div. mat. color., 4, 624 (*Meyer*). — Chimisme de l'intoxication par le lysol et le cresol, 4, 135, 1368 (*Blumenthal, Jacoby*). — Toxicité de la papaine, 4, 1575 (*v. Steinitzer*). — Intoxicat. par l'atoxyle, 4, 1581 (*Blumenthal, Herschmann*).
- TOXINES. Propr. et neutralisat. de la toxine tétanique, 3, 2 (*Tiffeneau, Mario*). — Act. de la bile sur la toxine tétanique, 3, 399 (*Vincent*). — Constituants du cerveau fixateurs de la toxine tétanique, 4, 1446 (*Takaki*). — Act. de la cholestérine sur les toxines du venin de cobra, 4, 1574 (*Mintz*). — Spécificité, 4, 1586 (*Traube*).
- TRIAZINE-1.2.4 (CÉTO-5-TÉTRAHYDRO-) (PHÉNYL-1). Form. du dér. thio-S à part. de l'éth. phénylthiosemicarbazinoacétique; propr., éth. méthyl. disulfure, 4, 607, 608 (*Busch, Meussdörffer*).
- (PHÉNYL-1-ÉTHYL-4-). Form. du dér. thio-S à part. de l'éth. phényl-1-éthyl-4-thiosemicarbazinoacétique; propr., 4, 608 (*Busch, Meussdörffer*).
- TRIAZINE-1.3.5 (HYDRO-1.4-) (*Di*-) PHÉNYL-1.4-) (*Di*). Prép. du dér. phénylaminé-2 à part. de la triphényl-2.4.5-guanylguanidine. Propr., chlorh., 4, 1491 (*Ley, Muller*).
- TRIAZINE (PHÉNYL-) (*Di*). Cond. du dér. hydroxylé avec la diphenylimidazolone et le diphenylimidazol., 4, 30 (*Biltz*).
- TRIAZOL-1.2.3. Benzoylat., 4, 1437 (*Heller*).
- TRIAZOL-1.2.4. Benzoylat., 4, 1437 (*Heller*).
- (Amino-3-). Form. à part. de l'ac. bisdiazocétique. Propr., picrat. chlorh., dér. benzyldénique, 4, 604 (*Durtius, Darapsky, Muller*).
- TRIAZOL-1.3.4 (Amino-1-). Cond. avec l'acétylcétone, 4, 331 (*Bulow*). — Form. à part. de l'ac. aminotriazolecarb.; non ident. avec la dihydrotétrazine, 4, 601, 602, 604 (*Curtius*).

- Darapsky, Muller*). — Ident. avec la dihydrotétrazine, 4, 721 (*Busch*). — (*Amino-1-oxy-3*). Ident. avec la méthénylcarbohydrazine, dér. benzylidénique, 4, 949 (*Stollé*).
- TRIAZOL-1.2.3 (BENZOYL-4-DIPHÉNYL-1.5). Form. à part du diphenyl- α -styryltriazo; propr., 4, 330 (*Dimroth, Frisoni, Marshall*).
- TRIAZOL-1.3.4 (ENDANILO-DIHYDRO-) (BENZYL-3-DIPHÉNYL-1.2). Prép., propr., nitrate, 4, 281 (*Busch, Brandt*).
- (BENZYL-3-PHÉNYL-1-). Prép., propr., nitrate, 4, 281 (*Busch, Brandt*).
- (α -NAPHTYL-3-PHÉNYL-1-). Prép. à part. de l' α -naphtylaminodiphénylguanidine; propr., 4, 281 (*Busch, Brandt*).
- (β -NAPHTYL-3-PHÉNYL-1-). Prép., propr., nitrate, 4, 281 (*Busch, Brandt*).
- (PHÉNYL-1.3-) (Di-). Prép., propr. et dér. du dér. *p*-bromé, 4, 281 (*Busch, Brandt*).
- TRIAZOL-1.3.4 (ENDANILO-DIHYDRO-3.5-) (PHÉNYL-1.4-) (Di-). [NITRON]. Emploi pour le dos. des nitrates du sol, 4, 341 (*Litzendorff*). — Applic. au dos. de l'ac. picrique, 4, 618 (*Busch, Blume*). — Applic. au dos. de NO^3H dans les eaux, 3, 347 (*Adan*).
- TRIAZOL-1.3.4 (HYDRO-4.5-) (Di-) (BENZYL-3-PHÉNYL-1-). Prép. et propr. du dér. anilidé-3, 4, 281 (*Busch, Brandt*).
- TRIAZOL-1.3.4 (MÉTHYL-2.5-) (Di-). Form. du dér. aminé-1 par act. de l'hydrazine sur le chlorure acéthydroxamique, 4, 236 (*Wieland*).
- TRIAZOL-1.2.3 (PHÉNYL-1-). Dér. isonitrosé du dér. oxy-5. Propr., constit. act. de HCl , 4, 328 (*Dimroth, Taub*).
- TRIAZOL-1.2.3 (PHÉNYL-1.4-) (Di-). Form. du dér. aminé-5 à part. de la diazobenzène-imide. P^t de f., 4, 603 (*Dimroth*).
- TRIAZOL-1.2.3 (PHÉNYL-1.5-) (Di-). Form. du dér. aminé-1 à part. de la phényltriazol-azo acétophénone et à part. de l'ac. diphenyltriazoalcarb.-4. Prop., chlorh., uréthane, 4, 329, 330 (*Dimroth, Frisoni, Marshall*).
- TRIAZOL-1.3.4 (PHÉNYL-1.2-) (Di-). Form. du dér. phénylaminé-5 à part. de la benzylaminodiphénylguanidine. Propr., 4, 280 (*Busch, Brandt*).
- TRIAZOL-1.3.4 (PHÉNYL-2.5-) (Di-). Form. du dér. phénylaminé-1 par act. de la phénylhydrazine sur le chlorh. de dibenzhydrazide. Propr. dér. acétylé, iodométh., constit., 4, 948, 949. — Prép. et propr. du dér. méthylphénylaminé-1-*p*.*p'*-dibromé, 4, 949 (*Stollé*).
- TRIAZOL-1.2.3 (α -STYRYL-4-DIPHÉNYL-1.5-). Form. par cond. de la dypnone avec la phénylazoimide. Propr., dibromure, dér. bromé, oxydat., 4, 330 (*Dimroth, Frisoni, Marshall*).
- TRIAZOL-1.2.3 (TOLUYLÈNE-) (CARBOXY-PHÉNYL-2-). Prép. et propr. du dér. *p*-hydroxylé; dér. acétylé, 4, 886 (*Grandmougin, Guisan*).
- TRIAZOL-1.3.4 (o-TOLYL-1-PHÉNYL-2-). Form. du dér. o-tolylaminé-5 à part. de la tolylbenzoylaminoguanidine. Propr., 4, 281 (*Busch, Brandt*).
- TRIAZOL-1.3.4 (p-TOLYL-1-PHÉNYL-2-). Form. du dér. *p*-tolylaminé-5 à part. de la di-*p*-tolylbenzoylaminoguanidine; propr., 4, 281 (*Busch, Brandt*).
- TRIAZOL-1.2.3-ACÉTIQUE-1 (Ac.). Constit. de l'amide hydroxylée-5; dér. nitrosé-4, sel d'ammonium, 4, 601, 602 (*Curtius, Welde*).
- TRIAZOL-1.2.3-AZO-ACÉTOPHÉNONE (PHÉNYL-1.5-) (Di-). Form. par cond. de l'acétophénone avec la diazobenzène-imide. Propr., sels, éth. méthyl., dér. acétylé, chlorh., 4, 329, 330 (*Dimroth, Frisoni, Marshall*).
- TRIAZOL-1.2.3-BENZOYLACÉTIQUE-4 (PHÉNYL-1.5-) (Di-) (Eth.). Propr., 4, 330 (*Dimroth, Frisoni, Marshall*).
- TRIAZOL-1.2.4 CARBONIQUE-5 (Amino-3-) (Ac.). Form. à part. de l'ac. bis-diazoacétique. Prop., chlorh., éth., 4, 604 (*Curtius, Darapsky, Muller*).
- TRIAZOL-1.2.3-CARBONIQUE-4 (PHÉNYL-1) (Ac.). Dér. isonitrosé du dér. oxy-5; propr., constit., act. de NCl , 4, 328 (*Dimroth, Taub*).
- TRIAZOL-1.2.3-CARBONIQUE-4 (PHÉNYL-1.5-) (Di-) (Ac.). Transf. en amino-4-diphényltriazol; hydrazide, azide, 4, 330 (*Dimroth, Frisoni, Marshall*).
- TRIAZOL-CARBONIQUE (PHÉNYLPHÈNE-) (Ac.). Form. par réduct. à l'hydro-sulfite de Na, de l'ac. o-nitrobenzène-azo-salicylique. Propr., 4, 1225 (*Grandmougin*).
- TRIAZOL-1.3.4-DICARBONIQUE-3.4 (Ac.). Form. du dér. aminé à part. du bisdiazocétate de K. Propr., 4, 601, 604 (*Curtius, Darapsky, Muller*).
- TRIAZOL-1.2.3-ONE-5. Form. par act. de KOH sur la diazoacétamide. Propr., cond avec le *p*-diazotoluène, 4, 331 (*Curtius, Thompson*).
- TRIAZOL-1.2.3-ONE-5 (PHÉNYL-1-). Prép. et propr. du dér. isonitrosé. Transf.

- en ac. oxanilhydroxamique, 4, 328, 329 (*Dimroth, Taub*).
- TRIAZOLONE (o-TOLYL-). Form. du dér. o-tolylaminé par cond. de la phényl-4-semicarbazide avec la carbodi-o-tolylimide. Propr., 4, 281 (*Busch, Blume*).
- TRIAZOL-1.2.3-ONE-5-ACÉTIQUE-1 (Ac.). Form. à part de l'ac. diazoacétyl-aminoacétique. Propr., amide, dér. azo-*p*-toluénique, 4, 331 (*Curtius, Thompson*).
- TRIAZONE (PHÈNE-3-) (D-PHÉNYL-). Form. du dér. α -carboxylé par act. de NO⁺H sur l'act. anthranoylanthranilique. Propr., hydrol., act. du β -naphтол, 4, 789 (*Meyer*).
- TRICARBALLYLIQUE (Ac.). Form. à part. de l'ac. propane-pentacarbonique, 4, 1697 (*Traube*).
- TRIDÉCAHÉPTITE. Form. par oxydat. de l'allylpropyldiallylcarbinol, acétate, 4, 102 (*Réformatsky*).
- TRIDÉCATRIÉNIQUE (Iso-) (Alc.). [ALLYL-PROPYL-DIALLYLCARBINOL]. Prép. par cond. de l'iodure d'allyle avec l'éth. α -bromobutyrique et Zn. Propr., bromure, oxydat., 4, 101, 102 (*Réformatsky*).
- TRIDÉCATRIÉNIQUE (Iso-) (Alc.). [ALLYLISOPROPYL-DIALLYLCARBINOL]. Prép. par cond. de l'iodure d'allyle avec l'éth. α -bromisobutyrique et Zn. Propa., bromure, oxydat., 4, 102 (*Réformatsky*).
- TRIMIDE. Form. par act. de NaOH sur NH⁺Cl, 4, 308 (*Raschig*).
- TRIMÉTHYLENE (Bromure). Act. de Mg et CO, form. d'ac. subérique, 4, 114 (*Zélinzky, Gutt*). — Cond. avec la succinimide sodée, l'imide diphenylmaleïque, 4, 1502 (*Bartholdy*). — Act. de div. amines sec., 4, 1553 (*Solonina*). — Cond. avec l'éth. malonique sodé, 4, 1626 (*Zélinzky, Gutt*).
- TRIMÉTHYLENE (ETHYL-1.1-) (Di-) (Oxyde). Form. à part. du β -chlorotriéthylcarbinol. Propr., 3, 282, 283 (*Maire*).
- TRIMÉTHYLENE (MÉTHYL-2.2-) (Di-) (Bromure). Act. de div. amines sec., 4, 1553 (*Solonina*).
- TRIMÉTHYLENE-CARBONIQUE-1 (ETHYL-1-) (Oxyde-Ac.). Form. par act. de KOH sur l'ac. chloro-4-oxy-2-éthyl-2-butyrique. Propr., 3, 284 (*Maire*).
- TRIMÉTHYLENE-DIAMINE. Form. du dér. di-*n*-nitré par act. de H⁺O sur la dinitrotriméthylène-urée, 4, 239 (*Franchimont, Friedmann*). — Comb. avec les sels de Ni, Pt, Pd, 4, 1208 (*Tchougaf*). — Propr. des comb. avec Pt, Pd, Ni, 4, 1607 (*Tchougaf, Sokolof*).
- TRIMÉTHYLENE-IMINE (ETHYL-1-TRIMÉTHYL-2.2.4-). Form. à part. de l'éthyl-amino-4-isobutylméthylcarbinol. Propr., chloraurate, chloroplat., picrate, iodométh.; dégradat. par méthylat., 4, 107 (*Kohn, Morgenstern*).
- TRIMÉTHYLENE-IMINE (ETHYL-1-TRIMÉTHYL-2.2.4-). Act. de HI, 4, 32 (*Goldschmidt*).
- TRIMÉTHYLENE-IMINE (ISOBUTYL-2-MÉTHYL-1.4-). Form. à part. du méthylamino-4-isobutylméthylcarbinol. Propr., picrate, iodométhylate, dér., 4, 106 (*Kohn, Giacini*).
- TRIMÉTHYLENE-IMINE (ISOPROPYL-2-DIMÉTHYL-1.4-). Form. à part du bromure du méthylamino-4-isoamylméthylcarbinol. Propr., picrate, iodométh., 4, 105 (*Kohn*).
- TRIMÉTHYLENE-IMINE (MÉTHYL-1.2.2.4- (TÉTRA-) Méthylat., transf. en méthyl-2-pentadiène-2.4, 4, 109 (*Kohn, Schlegel*); 4, 110 (*Kohn, Morgenstern*). — Act. de HI, 4, 329 (*Goldschmidt*).
- TRIONAL. Rech. du sulfonal, caract. microscopiques, 4, 1455 (*Gabrieli*).
- TRIPHÉNYLÈNE. Form. à part. du dodécahydrotriphénylène. Propr., dér. trinitré, oxydat., 4, 1223 (*Mannich*).
- TRIPHÉNYLÈNE (HYDRO-) (DODÉCA-). Réduct., 4, 1223 (*Mannich*).
- TRIQUEINOLE. Prép., propr., act. de Ba (OH)²; transf. en ac. rhodizonique, 4, 708, 709 (*Hentle*).
- TRITANE. Dér. o-hydroxylé. Prép. et propr. des dér. *m*-hydroxylé, *m*-méthoxylé, *m*-éthoxylé, 4, 1229 (*Liebig, Keim*).
- TRITANIQUE (Ac.). Propr. de la lactone de l'ac. *m*-hydroxylé. Propr. et dér. des ac. *m*-méthoxylé et *m*-éthoxylé, 4, 1228. — Lactone des dér. dihydroxylés-2.4 et 2.6, 4, 1229 (*Liebig*).
- TRITANOL. Form. de dér. du *m*-tétraoxy-2.6-tritanol par cond. du benzile avec la résorcine. Propr., 4, 274-277 (*Liebig*). — Prép. et propr. du dér. *m*-méthoxyle, 4, 1229 (*Liebig, Keim*).
- TROPÉINE (ACRYL-). Form. à part. des α ou β -chloropropionyltropéine. Propr., picrate, dibromure, 4, 1252 (*Wollenstein, Rolle*).
- TROPÉINE (BUTYRYL-) Prép., propr. et sels des dér. α , β et γ -chlorés. Transf. en crotonyl et isocrotonyl tropéines, 4, 1252 (*Wollenstein, Rolle*).
- TROPÉINE (CROTONYL-) Form. à part des α ou β chlorobutyltropéines. picrates, dibromure, 4, 1252 (*Wollenstein, Rolle*).
- TROPÉINE (HYDRATROPYL-) Prép. et

- prop. des dér. β -chloré et β -bromé, **4**, 1249 (*Wolffenstein, Rolle*).
- TROPÉINE (ISOCROTONYL-). Form. à part. de la γ -chlorobutyryl-tropéine; chlorplat., **4**, 1252 (*Wolffenstein, Rolle*).
- TROPÉINE (PROPIONYL-) Prép. et propr. des dér. α' et β' -chlorés, transf. en acryltropéine, **4**, 1252 (*Wolffenstein, Rolle*).
- TROPINE. Etherificat. par l'ac. tropique. Cond. avec le chlorure de tropyle, les chlorures d'acétyltropyle, de β -chlorhydratropyle, le bromure d'hydratropyle, **4**, 1248, 1249 (*Wolffenstein, Mamlock*). — Cond. avec les chlorures α et β chloropropioniques; α , β et γ -chlorobutyriques. **4**, 1252 (*Wolffenstein, Rolle*).
- TROPINONE. Iodométh. et dér. benzoylé, **4**, 1243, 1244 (*Rabe, Schneider*).
- TROPIQUE. (Ac.) Prép. du chlorure, act. sur la tropine. — Prép. et propr. du dér. acétylé. Cond. du chlorure acétyltropique avec la tropine, **4**, 1249 (*Wolffenstein, Mamlock*).
- TRYPSINE. Fixat. sur div. substances, **4**, 47 (*Hedin*). — Loi de l'action, **4**, 362 (*Faabel*). — Act. sur la sérum-albumine, **4**, 375 (*Hedin*). — Rech., act. sur le sérum, **4**, 1580, 1581 (*Jacoby*).
- TRYPTOPHANE. Picrate et picrolonate, **4**, 322 (*Maveda*) — Prép., propr., dér. cuprique, éth. méthyl., phénylurée, β -naphtalène-sulfonate, chlorh. du chlorure, **4**, 323, 324 (*Abderhalden, Kempe*). — Act. de l'ozone, **4**, 332 (*Harries, Langheld*). — Rôle dans la genèse des pigments des cheveux et de la choroïde, **4**, 366 (*Spiegler*). — Synthèse, dér. benzène et β -naphtalène sulfonylés, **4**, 1326 (*Ellinger, Flamand*). — Propr. optiques, **4**, 1327 (*Fischer*). — Infl. sur le dédoublement diastasique de la glycytyrosine, **4**, 1338 (*Abderhalden, Gigon*). — Act. de la tyrosinase, **4**, 1355 (*Abderhalden, Guggenheim*). — Act. de la diastase de la poche du noir de la sèche, **4**, 1377 (*Neuberg*). — Propr. de l'isom. **1**, **4**, 1433 (*Abderhalden, Baumann*). — Prép. à part. de la caséine, propr., chlorure. Dér. chloroacétylé, α -bromopropionylé, α -bromisocaproylé, **4**, 1513 (*Abderhalden, Kempe*). — Synthèse, **4**, 1513, 1514 (*Ellinger, Flamand*).
- TRYPTOPHANE. (ALANYL-). Prép., propr., sel de Cu, **4**, 1513 (*Abderhalden, Kempe*).
- TRYPTOPHANE (GLCYL-). Prép., propr., **4**, 1513 (*Abderhalden, Kempe*).
- TRYPTOPHANE (LEUCYL-). Prép., propr., **4**, 1513 (*Abderhalden, Kempe*).
- TRYPTOPHANE (LEUCYLGLYCYL-). Prép., propr., **4**, 1513 (*Abderhalden, Kempe*).
- TRYPTOPHANYLAMINO-ACÉTIQUE (Ac.). Prép., propr., **4**, 1513 (*Abderhalden, Kempe*).
- TUNGSTÈNE. Prép. des ac. silicotungstique, tungstosilicique et silicodécitungstique. Propr. des silicotungstate et tungstosilicate de K. Réact. avec div. alcaloïdes. Propr. du silicodécitungstate d'Am, **3**, 102, 105, 106, 107 (*Copaux*). — Siliciure, **3**, 577 (*Desfagz*). — Act. de l'ac. phosphotungstique sur la gélatine, **3**, 744 (*Lumière, Seyewetz*). — Catalyse des alc. primaires par l'oxyde bleu, **3**, 802 (*Sabatier, Mailhe*). — Sép. de TiO_2 d'avec SiO_2 , **3**, 892 (*Desfagz*); **3**, 1109 (*Nicolardot*). — Propr. et composit. des ac. borotungstiques et de leurs sels de K, **3**, 1154 (*Copaux*). — Instabilité de certains tungstates dans l'eau, **4**, 296 (*Wells*). — Prép. et propr. du siliciure, **4**, 474 (*Hönigschmidt*). — Dos. alcalins. dans les aciers, **4**, 556 (*Lind, Truchlod*). — Act. de SiO_2 sur TiO_2 , **4**, 758 (*Gerstein*). — Pt. de f., **4**, 899 (*Wartenberg*). — Infl. des tungstates sur le pouv. rot. de l'ac. malique. Tungstomalates et tungstobimalates, **4**, 1298 (*Grossmann, Potter*). — Act. de NH_3 , **4**, 1396 (*Henderson, Galletly*).
- TYLMARINE. Composit., **4**, 1598 (*Flury*).
- TYROSINASE. Act. sur div. corps voisins de la tyrosine, **3**, 335 (*Bertrand*). — Act. sur la tyrosine racémique, **3**, 394 (*Bertrand, Rosenblatt*). — Act. sur la tyrosine, sur div. polypeptides et d'autres corps, **4**, 1354 (*Abderhalden, Guggenheim*).
- o-TYROSINE. Infl. sur l'excrétion d'ac. homogentisique chez l'alcaptonurique, **4**, 1363 (*Blum*).
- m-TYROSINE. Infl. sur l'excrétion d'ac. homogentisique chez l'alcaptonurique, **4**, 1363 (*Blum*).
- TYROSINE. Prép. à part. des résidus de prép. de la peptone; chlorh., bromh., dér. dichloré et dibromé, réact. colorée, **3**, 84 (*Aloy, Rabaut*). — Act. de la tyrosinase, **3**, 339. — Act. de la tyrosinase sur l'éth. éthyl. et sur le dér. *n*-chloracétylé, **3**, 340 (*Bertrand*). — Prép., bromh., iodh.; act. de div. réactifs, **3**, 391-393 (*Aloy, Rabaut*). — Act. de la tyrosinase sur le dér. racémique, **3**, 394 (*Bertrand, Rosenblatt*). — Prép. par hydrol. de l'ovalbumine par H_2F , Propr. du fluoraluminate, **3**, 473, 474 (*Hugouenq, Morel*). — Réact. colorée, **3**, 790, 791 (*Denigès*). —

Form. par hydrol. de la pepsine, **3**, 885. — Rendement dans l'hydrol. de l'albumine par HCl, HF, SO_4H^2 , **3**, 1150 (*Hugouenq, Morel*). — Prés. dans le jus de betteraves, **4**, 47 (*Schulze*). — Form. dans l'hydrol. des plastéines, **4**, 51 (*Rosenfeld*). — Act. sur l'éth. acétylacétique, **4**, 301 (*Pollack*). — Ident. du dér. diiodé avec l'ac. iodogorgonique, **4**, 314 (*Henze*). — Act. de l'ozone, **4**, 332 (*Harries, Langheld*). — Form. par hydrol. de la syntonine, **4**, 352 (*Abderhalden, Saraki*). — Form. par hydrol. de la lactalbumine, **4**, 354 (*Abderhalden, Pribram*). — Rôle dans la genèse des pigments des cheveux et de la choroïde, **4**, 366 (*Spiegler*). — Act. de l'eau oxygénée, **4**, 372 (*Breinl, Baudisch*). — Form. par hydrol. de la kératine, de la fibrine, **4**, 374, 375 (*Abderhalden, Voitinovici*). — Form. par hydrol. de l'avénine, **4**, 622 (*Abderhalden, Hamælæinen*). — Ident. du dér. diiodé avec l'ac. iodogorgonique, **4**, 789 (*Whelcor*). — Act. de NH_3 sur le dér. chloracétylé, **4**, 1062. — Propr. de l'éth. méthyl., de l'anh., **4**, 1062, 1063 (*Fischer, Schrauth*). — Form. par hydrol. de la soie d'araignée, **4**, 1335 (*Fischer*). — Infl. sur le dédouble. diastatique de la glycytyrosine, **4**, 1338 (*Abderhalden, Gigon*). — Teneur dans les œufs plus ou moins couvés, **4**, 1343, 1344 (*Abderhalden, Kempe*). — Form. par hydrol. de la névrokératine, **4**, 1351 (*Argiris*). — Form. par hydrol. de l'hordeïne, **4**, 1352 (*Kleinschmitt*). — Form. par hydrol. de l'ac. paranucléique de la caséine, **4**, 1360 (*Rech*). — Act. de la tyrosinase, **4**, 1354 (*Abderhalden, Guggenheim*). — Act. de la diastase de la poche du noir de la seiche, **4**, 1377 (*Neuberg*). — Form. par hydrol. d'une peptone, **4**, 1445 (*Rogozinsky*). — Transf. en alc. p-oxyphényléthyl. pendant la fermentation du sucre, **4**, 1530 (*Ehrlich*).

TYROSINE (ALANYLGLYCYL-). Prép., propr., **4**, 1500, 1501 (*Fischer*).

TYROSINE (GLYCYL-). Act. de la tyrosinase, **3**, 340 (*Bertrand*). — Dédouble. par les globules sanguins de cheval, **4**, 351 (*Abderhalden, Deetjen*). — Prép., éth. éthyl., propr., chlorh., chloroplat., **4**, 1062 (*Fischer, Schrauth*). — Non dédouble. dans l'estomac, **4**, 1336 (*Abderhalden, v. Kæræsy, London*). — Dédouble. diastatique; infl. de dér. ac. aminés, **4**, 1338 (*Abderhalden, Gigon*). — Dédouble. par les globules rouges, **4**, 1339 (*Abderhalden, Deetjen*). —

Act. du plasma et du sérum sanguin, **4**, 1339 (*Abderhalden, Oppler*); **4**, 1440 (*Abderhalden, Rona*). — Act. du plasma de sang de bœuf, **4**, 1441 (*Abderhalden, Mc Lester*). — Dédouble. par les globules rouges, **4**, 1441 (*Abderhalden, Manwaring*). — Dédouble. par les sucres de cristallin et de cerveau, **4**, 1442. — Act. du suc de champignons, **4**, 1442 (*Abderhalden, Lussana*). — Form. de l'anh. par hydrol. de la soie, **4**, 1483 (*Abderhalden, Fischer*). — Prép. et prop. du dér. α -bromopropionylé, **4**, 1500. — Cryosc. de la sol. aq.; acidulat., dér. monoformylé, **4**, 1501 (*Fischer*).

TYROSINE (GLYCYL-) (TRI-). Prép. et prop. du dér. bromisocaproylé, **4**, 1501 (*Fischer*).

TYROSINE (LEUCYLTRIGLYCYL-). Prép., propr., nitrate, picrate, picrolonate, sel de Cu, **4**, 1501 (*Fischer*).

TYROSINE (TYROSYL-). Form. à part. de l'anh. de la tyrosine, **4**, 1063 (*Fischer, Schrauth*).

TYROSYLAMINO-ACÉTIQUE (AC.). Prép., propr., éth. éthyl., chlorh., chloroplat., **4**, 1062 (*Fischer, Schrauth*).

U

UNDÉCYLÉNIQUE (AC.). Prép., propr., éth. méthyl. et éthyl., chlorure, amide, méthylamide, diméthylamide, **3**, 560 (*Bornwater*).

UNDÉCYLÉNIQUE (ALC.). Transf. catalyt. en ald. undécyclique, **3**, 124 (*Bouvcault*).

UNDÉCYLIDÉNIQUE (ISO-) (ALC.). [DIMÉTHYL-2.6-NONÈNE-1-OL-8]. Form. par cond. du citronellal avec CH^3Mgl . Prop., éth. acétique, oxydat., **4**, 1311, 1312 (*Rupe, Pfeiffer, Splittberger*).

UNDÉCYLGLYCOL (ISO-). [DIMÉTHYL-2.6-NONYLGLYCOL-2.8]. Prép., propr., **4**, 1312 (*Rupe, Pfeiffer, Splittberger*).

UNDÉCYLIQUE (ALD.). Form. par catalyse de l'alc. undécylénique, **3**, 124 (*Bouvcault*).

URACILE (AMINO-4-). Oxydat., **4**, 1085 (*Behrend, Offe*).

— (NITRO-4-). Oxydat., **4**, 1085 (*Behrend, Offe*).

— (OXY-4-). Oxydat., **4**, 1085 (*Behrend, Offe*).

URACILE (BENZYL-1-DIMÉTHYL-3.4-). Prép., propr., **4**, 1084 (*Behrend, Hebel*).

URACILE (BENZYL-3-DIMÉTHYL-1.4-). Prép., propr., **4**, 1084 (*Behrend, Hebel*).

- URACILE (BENZYL-1-MÉTHYL-4). Prép., propr., méthylat., oxydat., propr., du dér. oxy-5. Form. des dér. dibromé-5,5-hydroxylé-4 et bromo-5-hydroxylé-4 par act. de Br sur le benzyl-3-méthyl-4-uracile, propr., 4, 1084 (*Behrend, Hæbel*).
- URACILE (BENZYL-3-MÉTHYL-4). Prép., propr., méthylat.; act. de Br, 4, 1084 (*Behrend, Hæbel*).
- URACILE (ETHYL-1-). Synth., propr., 4, 821 (*Johnson, Heyl*).
- URACILE (ETHYL-1-MÉTHYL-4). Prép., propr., oxydat., dér. oxy-5 et acétoxy-5, 4, 1083, 1084 (*Behrend, Hæbel*).
- URACILE (ETHYL-3-MÉTHYL-4). Prép., propr., oxydat., 4, 1083 (*Behrend, Hæbel*).
- URACILE (ETHYL-1,3-MÉTHYL-4) (Di-). Prép., propr., dér. bromé-5- α -bromé et dibromé-5,5- α -bromé, 4, 1083 (*Behrend, Hæbel*).
- URACILE (HYDRO-). Act. de NO²H réel. Dér. n-nitré, act. de l'eau, 4, 239 (*Franchimont, Friedmann*).
- URACILE (α -Iso-). Form. par act. de Br sur l'isopurone. Propr., constiit. 4, 240, 241 (*Tafel, Houseman*).
- URACILE (β -Iso-). Form. par act. de Br sur l'isopurone. Propr., hydrazone, constiit., 4, 240, 241 (*Tafel, Houseman*).
- URACILE (MÉTHYL-). Dér. mercurique, 4, 81 (*Auld*).
- URACILE (MÉTHYL-1-). Synth., propr., dér. nitré-5, bromé-5, 4, 820 (*Johnson, Heyl*).
- URACILE (MÉTHYL-4). Ethylation, benzylation. Form. du dér. oxy-5 par oxydat. de l'éthyl-3-méthyl-4-uracile. Propr., 4, 1083, 1084 (*Behrend, Hæbel*). — Oxydat. des dér. bromo-5, nitro-5 et amino-5, 4, 1084, 1085 (*Behrend, Offe*).
- URACILE (MÉTHYL-1,4) (Di-). Synth., propr., 4, 821 (*Johnson, Heyl*).
- URACILE-ACÉTIQUE-5 (MÉTHYL-4) (Ac.). Prép. à part. de l'ac. éthylthio-2-oxy-6-méthyl-4-pyrimidine - acétique-5. Propr., dér., 4, 1159 (*Wheeler, Heyl*).
- URACILE-CARBONIQUE-4 (Ac.). Prép. par cond. de l'urée avec l'éth. oxalacétique. Propr., éth. méthyl., sels de K, Ba, transf. en ac. dibromobarbiturique, 4, 822 (*Wheeler*).
- URACILE-CARBONIQUE-5 (Ac.). Prép., à part. de l'ac. éthylthio-2-oxy-6-pyrimidine-carbonique-5. Propr., dér. div., 4, 820 (*Wheeler, Johnson, Johns*). — Form. à part. de l'ac. cytosine-carbonique-5, 4, 1158 (*Wheeler, Johns*).
- URAMILE (PHÉNYL-1,3) (Di-). Propr., 4, 461 (*Whiteley*).
- URANIUM. Prép. et propr. de UI⁴. Act. de div. réactifs, 3, 13 (*Guichard*). — Act. des sels uraniques sur la gélatine, 3, 744 (*Lumière, Seyerwetz*). — Rech. de l'hélium dans les minerais uranifères, 3, 1176 (*Bordas*). — Act. de CrO³ sur III en prés. de sulfate d'uranyle, 4, 196 (*Luthor, Rutter*). — Radio-act. du molybdate d'uranyle, 4, 289 (*Wedekind*) (*v. Bartal*). — Prép. et propr. de l'uranate de néodyme, 4, 296 (*Orlow*). — Dos. électrol. avec anode rotat., 4, 559 (*Wherry, Smith*). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, 4, 731 (*Mc Cutcheon*). — Electrol. du chlorure avec cathode de Hg et anod. rotat. d'Ag, 4, 731, 732 (*Mc Cutcheon, Smith*). — Extract. de l'ionium des minerais d'Ur. Absence de Pb dans l'uranite, 4, 889 (*Markwald, Keetman*). — Radioact. spécif., relat. avec l'actinium, 4, 965 (*Mc Coy, Ross*). — Chromate pyridique, 4, 1184 (*Briggs*). — Rech. qualit., 4, 1380 (*Norges, Bray, Spear*).
- URAZOL (PHÉNYL-1-). Act. du chlorure d'acétyle sur le dér. argentique, 4, 826 (*Acree*).
- URAZOL (PHÉNYL-1-ACÉTYL-2-). Prép. à part. du phénylurazol, act. d'adiazométhane, 4, 826 (*Acree*).
- URAZOL (PHÉNYL-1-ACÉTYL-4-MÉTHYL-4-). Prép., propr., 4, 827 (*Acree*).
- URAZOL (PHÉNYL-1-MÉTHYL-4-). Act. de C²H⁴I sur les sels; tautométrie, 4, 825, 286 (*Acree*).
- URÉE. Dos. dans l'urine, infl. des subst. azotées de l'urine, 3, 43, 883, 1156 (*Ronchès*). — Cond. avec l'acétylacétoïne, la méthyl et la diméthylacétylacétoïne, 3, 1053 (*de Haan*). — Dos. dans l'urine, 3, 1113 (*Garcia*). — Infl. sur la pp^{tes} des plastéines, 4, 51 (*Lukomnick*). — Chloroplat. acide, 4, 81 (*Pickard, Kenyon*). — Teneur moyenne dans l'urine, 4, 342 (*Lippich*). — Dos. dans l'urine, 4, 342 (*Spiro*). — Solub. dans CO² liq., 4, 398 (*Buchner*). — P^{tes} de f. des mél. avec les 3 crésols, 4, 467 (*Kremann*). — Cond. avec le chlorh. d'o-phénylène-diamine, avec div. nitrophénols, 4, 598, 597 (*Kym*). — Cond. avec l'ac. camphoroxalique, 4, 806 (*Tingle, Robinson*). — Cond. avec l'éth. oxalacétique, 4, 822 (*Wheeler*). — Act. sur la diphenylurée, 4, 1063 (*Schiff*). — Infl. sur la solub. de N et H dans H²O, 4, 1301 (*Hufner*). — Exist. dans le sérum, 4, 1334 (*Letsche*). — Cond. avec l'acétylméthylcarbinol, 4, 1519 (*Biltz*). — Infl. sur la phagocytose, 4, 1576

- (*Hamburger, Hekma*). — Comb. avec MgBr^2 , 4, 1609 (*Menschutkin*).
- (ACÉTYL-1-ÉTHYL-2-). Form. par oxydat. de l'éthyl-1-méthyl-4-uracile, propr., 4, 1084 (*Behrend, Haspel*).
- (APOFÉNYL-1.2-). (Di-). Form. à part. de la dihydrosencholénamide, propr., 3, 1051 (*Bouveault, Levallois*).
- (BENZOYL-1.2-). (Di-). Form. par oxydat. du diphenyl-4.5-imidazol, 4, 30 (*Biltz*). — Form. par benzoylat. du tétrazol, 4, 1437 (*Heller*).
- (o-BENZOYLÈNE-). Form. à part. de la phthalimide *n*-chlorée, 4, 14 (*Braun, Tcherniac*). — Prép. et propr. dn dér. triméthoxylé, 4, 672 (*Pollak, Goldstein*).
- (BENZYL-1-PHÉNYL-2-). Form. à part. de la phénylbenzyl oxyformamidue, 4, 7 (*Lay, Krafft*).
- (CHLORACÉTYL-). Prod. de cond. avec div. alcoylxanthogénates de K, 4, 1615 (*Frerichs, Rentschler*).
- (CHLORACÉTYL-1-MÉTHYL-2-). Prod. de cond. avec div. alcoylxanthogénates de Na, 4, 1616 (*Frerichs, Rentschler*).
- (CINNAMOYL-1-STYRYL-2-). Form. par act. de ClOK sur l'amide cinnamique. Propr., 4, 248 (*Weermann*).
- (p-CUMYL-1-MÉTHYL-1-). Prép., propr., 4, 1491 (*Sachs, Weigert*).
- (MÉTHYL-). Prod. de cond. avec l'éth. acétylacétique, 4, 670 (*Kiesling*). — Cond. avec l'ac. camphoroxalique, 4, 807 (*Tingle, Robinson*). — Cond. avec la benzoïne, 4, 1520. — Cond. avec le diacétyle, 4, 1523, 1524 (*Biltz*).
- (MÉTHYL-1.2-). (Di-). Cond. avec l'ac. camphoroxalique, 4, 807 (*Tingle, Robinson*). — Cond. avec la benzoïne, 4, 1520. — Cond. avec le diacétyle, 4, 1524 (*Biltz*).
- (p-NAPHTYL-). Chlorure acide, 4, 81 (*Pickard, Kenyon*).
- (PHÉNYL-). Chlorure ac., nitrate ac., chloraurate et chloroplat. ac., 4, 81 (*Pickard, Kenyon*). — Prod. de cond. avec l'éth. acétylacétique, propr., réact. div., 4, 669 (*Kiesling*). — Transf. en phényl-2 et diphenyl-1.3-biuret, 4, 1063 (*Schiff*). — Cond. avec l'éth. oxalique, 4, 1104 (*Dieckmann, Kammerer*).
- (PHÉNYL-1.2-). (Di-). Prép. et propr. du dér. p-éthoxylé, 4, 585 (*Dimroth, Eble, Gruhl*). — Prod. de cond. avec l'éth. acétylacétique, 4, 670 (*Kiesling*). — Act. sur l'urée, 4, 1063 (*Schiff*). — Dér. bisdinitré-3.5, 4, 1211 (*Curtius, Riedel*). — Dér. bis-nitré-2-aminé-4, 4, 1213 (*Curtius, Bollenbach*).
- (o-PHÉNYLÈNE). Voy. IMIDAZOL (BENZ-). (oxy-2-).
- (o-TOLYL-). Trichloracétate acide, 4, 81 (*Pickard, Kenyon*).
- (TRIMÉTHYLÈNE-1.2-). Nitration par NO^2H réel. Dér. di-*n*-nitre, 4, 239 (*Franchimont, Fr. edmann*).
- URÉE (Di-). Constit., 4, 949 (*Stollé*).
- URÉE (PSEUDO-) (ETHYLMÉTHYL- Di-). Prép. à part. de la diéthylcyanamide, propr., 4, 778 (*Mc Kee*).
- (PROPYLMÉTHYL-) (Di-). Form. à part. de la dipropylcyanamide, propr., 4, 778 (*Mc Kee*).
- URÉE (THIO-). Act. des chlorures d'ac. sur la thiourée et ses der. mono-substitués non acidylés, 4, 162 (*Dixon, Taylor*). — Infl. sur le pouv. rot. de l'ac. tartrique. Dos. de S, 4, 308 (*Grossmann*). — Cond. avec le chlorh. d'o-phénylène-diamine, 4, 596, 597 (*Kym*). — Electrol. de la comb. avec CuCl ; oxalate, sulfate, perchlorate complexes de Ca. constit. de ces sels, 4, 665 (*Kohlschutter, Brittlebank*).
- (ACÉTYL-). Act. du chlorure de benzyle, 4, 996 (*Dixon, Taylor*).
- (ALLYL-). Comb. avec CH^3COCl . Dér. acétylés, 4, 995 (*Dixon, Taylor*).
- (CAMPHORYL-). Prép., propr., 4, 1002, 1003 (*Forster, Jackson*).
- (CAMPHORYL-) (Di-). Prép., propr., 4, 1003 (*Forster, Jackson*).
- (CUMYL-) (Di-). Prép., propr., 4, 315, 316 (*Braun, Baschke*).
- (MÉTHYL-). Cond. avec l'éth. cyanacétique, 4, 1650 (*Traube, Winter*).
- (PHÉNYL-). Form. par cond. de l'aniline avec CS^2 et l'hydrate de tétrathylammonium, 4, 162 (*Löschnitsch*). — Act. des chlorures de chloracétyle et d' α -bromopropionyle, 4, 996 (*Dixon, Taylor*).
- (PHÉNYL-1.2-). (Di-). Prép. et propr. des dér. o, m et p-dichlores, m et p-dibromés, p-diiodé, o et p-diméthoxylés, p-diéthoxylé, 4, 315, 316 (*Braun, Beschke*). — Cond. avec la bromacétophénone, 4, 606 (*v. Walther*).
- (PHÉNYL-1-ALLYL-2-). Act. du chlorure d'acétyle, du chloroformiate de méthyle, 4, 996 (*Dixon, Taylor*).
- (o-TOLYL-1.2-). (Di-). Cond. avec l' ω -bromacétophénone, 4, 606 (*v. Walther*).
- (m-TOLYL-1.2-). (Di-). Prép., propr., 4, 315, 316 (*Braun, Beschke*). — Cond. avec la bromacétophénone, 4, 606 (*v. Walther*).
- (p-TOLYL-1.2-). (Di-). Prép., propr., 4, 315, 316 (*Braun, Beschke*).

chke). — Cond. avec la bromacétophénone, **4**, 606 (*v. Walther*).
 — — (*p*-TOLYL-1-PHENYL-2). Cond. avec l' ω -bromacétophénone, **4**, 606 (*v. Walther*).
 — — (*m*-XYLYL-) (14-). Prép., propr., **4**, 315, 316 (*Braun, Beschke*).
 URÉE (THIO-PSUEDO-) (BENZYL). Act. du chlorure d'acétyl, **4**, 996 (*Dixon, Taylor*).
 — — (ETHYL-). Cond. avec l'éthoxyméthylène-malonate d'éthyle, **4**, 819 (*Wheeler, Johnson, Johns*). — Cond. avec l' α -phénoxy- β -oxy-acrylate d'éthyle, **4**, 821 (*Johnson, Heyl*). — Cond. avec l'oxalate d'éthyle, les éth. acétylcyanacétique et oxalomalonique, **4**, 823 (*Wheeler*). — Cond. avec l'éth. formylsuccinique, **4**, 1158 (*Wheeler, Spehl*).
 — — (ETHYLMÉTHYL-). Cond. avec les éth. formylacétique, acétylacétique, **4**, 820, 821 (*Johnson, Heyl*).
 — — (MÉTHYL-). Cond. avec l'éthoxyméthylènemalonate d'éthyle, **4**, 820 (*Wheeler, Johnson, Johns*). — Cond. avec l'éth. acétylsuccinique, **4**, 1159 (*Wheeler, Heyl*).
 — — (PHÉNYL-PROPYLÈNE-). Form. par act. de CH^3COCl sur la phénylallylthiourée, **4**, 996 (*Dixon, Taylor*).
 URÉES DIVERSES. Phénylurées dér. des β -phénylaminoéthylpropylcétone et β -phénylaminoéthyl-éthylcétone, **3**, 660, 661 (*Blaise, Maire*). — Phénylurée dér. du diazoaminométhane, **4**, 302 (*Dimroth*). — Phénylurée dér. du tryptophane, **4**, 323 (*Abderhalden, Kempe*). — Phénylurée dér. de la *p*-nitrophénylhydrazine, **4**, 482. — Urées et phénylurées dér. de la *p*-amino-benzène-azoforamide et de la *p*-aminobenzène-azoforamide, **4**, 482, 483 (*Borsche, Reclaire*). — Phénylurées dér. de la phényltriazine et de la phénylméthyltriazine, **4**, 603 (*Dimroth*). — Phénylurée et thiourée dér. de l'amino-4-phényl-4-méthyl-5-pyrazolone-3, **4**, 719 (*Michaelis, Kotelmann*). — Urées dér. de l'isosulfocyanato-6-éthoxy-3-éthylthio-2-pyrimidine, **4**, 816 (*Johnson, Mc Collum*). — Urées dér. de la cyclohexyl- β -éthylamine, de la cyclohexyl-méthylamine et de la cycloheptylméthylamine, **4**, 1078 (*Wellach*). — Urées dér. de l'aminoisoantipyrine, **4**, 1090 (*Wrede*). — Thiourées dér. du *n*-aminodiméthyl-2,5-pyrolidicarbonate d'éthyle-3,5, **4**, 1516 (*Bulow, Klemann*). — Thiourées dér. de la dianisidine, des diamino-4,4'-diphénylméthane et diphenyléthane, **4**, 1624 (*Kauffer, Borch*).
 URINE. Dos. de l'urée et de NH^3 , **3**, 43

(*Ronchèse*). — Sulfoéthers urinaires pendant le jeune, **3**, 44 (*Labbé, Vitry*). — Etude sur les comp. indoxyliques urinaires, rech. de l'indican au moyen du furfurool, **3**, 84 (*Nicolas*). — Eliminat. de bilirubine dans l'urine des nouveau-nés, **3**, 174 (*Biffi, Gallé*). — Rech. de l'indican, **3**, 233 (*Nicolas*). — Rech. de l'ac. glycuronique, **3**, 349 (*Hervieux*). — Extract. de l'urochrome, **3**, 351 (*Dombrowski*). — Eliminat. de l'indican chez le lapin, **3**, 398 (*Labbé, Vitry*). — Réact. hémaphéique, rôle de l'indirubine, **3**, 460, 462 (*Dufau*). — Comp. et réact. d'une urine dans un cas d'albuminurie de Bence-Jones, **3**, 718 (*Gascard*); **3**, 719 (*Grinbert*). — Dos de NH^3 , **3**, 760, 810 (*Ronchèse*). — Prés. de CO^2Ca crist., **3**, 763 (*Barral*). — Infl. des principales subst. azotés de l'urine sur le dos. de l'urée par NaOBr , **3**, 883 (*Ronchèse*). — Prés. de l'urobilina en été, **3**, 886 (*Morel*). — Dos. du glucose, **3**, 1056 (*Repiton*). — Dos. de l'urée, **3**, 1113 (*Garcia*); **3**, 1135 (*Ronchèse*). — Rech. du sang, **4**, 41 (*Schumm*). — Extract. des bases toxiques, **4**, 331, 332 (*Kutscher*). — Rech. du galactose et du lactose, **4**, 341 (*Bauer*). — Teneur moyenne en urée, **4**, 342 (*Lippich*). — Dos de NH^3 et de l'urée, **4**, 342 (*Spiro*). — Déterm. des matériaux non dialysables, **4**, 359 (*Sasaki*). — Teneur en subst. non dialysables à l'état naturel et pathologique, **4**, 360 (*Savarè*). — Pt. de congélal. et conduct. élect. de l'urine de poule, **4**, 361 (*d'Errico*). — Colorat. dans l'empoisonnement par le lysol, **4**, 365 (*Matter*). — Excrétion de l'alanine, **4**, 366 (*Oppenheimer*). — Déterm. du rapport C : N pour div. alimentat., **4**, 366 (*Spiro*). — Prés. de γ -picoline dans l'urine de cheval, **4**, 370 (*Achelis, Kutscher*). — Ac. org. azotés et sulfurés de l'urine normale, **4**, 371 (*Liebermann*). — Prés. d'ac. glyoxylique dans l'urine de femmes enceintes, **4**, 375, 376 (*Hofbauer*). — Dos. de As, **4**, 464 (*Sanger, Black*). — Déterm. de N par la méth. de Kjeldahl, **4**, 877 (*Hacok*). — Dos. de N oxyprotéique, **4**, 1348 (*Ginsberg*). — Dos. de l'urochrome, **4**, 1356 (*Dombrowski*). — Extract. de l'urochrome, **4**, 1361 (*Bocchi*). — Augmentat. de la partie non dialysable pendant l'éclampsie, **4**, 1361 (*Savarè*). — Condition de pp^{+++} et de dissol. dans l'urine, **4**, 1372 (*Détremeyer, Wagner*). — Rech. de l'ac.

- glyoxylique, **4**, 1387 (*Granström*).
 — Dos. de As, **4**, 1390 (*Sanger, Blark*). — Déterm. de l'acidité, rôle des phosphates, etc., **4**, 1414 (*de Jager*). — Prés. du glyco collo dans l'urine normale, **4**, 1446, 1447 (*Embden, Marx*). — Rech. du lévulose, **4**, 1454 (*Borchardt*). — Diastases protéolytiques de l'urine de nourrisson, **4**, 1586 (*Benfey*). — Teneur en créatinine de l'urine de nourrissons, **4**, 1586 (*Funaro*). — Dos. de S, **4**, 1594 (*Estorberg, Wolf*). — Dos. des subst. réductrices, **4**, 1594 (*Funaro*). — Rech. des pigments biliaires, **4**, 1595 (*Schippers*). — Dos. du lévulose, **4**, 1654 (*Jolles*).
- URIQUE (Ac.). Infl. des œufs sur l'excrétion, **3**, 45 (*Fauvel*). — Act. de NaOBr, **3**, 1186 (*Ronchese*). — Transf. en allantoiné par l'émulsion de foie de chien ou de rein de bœuf, **4**, 52 (*Wiechowski*). — Dér. mercuriques, **4**, 81 (*Auld*). — Réduct. électrol., **4**, 241 (*Tafel, Houseman*). — Origine dans le sang des goutteux, **4**, 365 (*Bloch*). — Infl. de la malonamide, de la tartréonamide, des ac. tartréonique et pseudourique sur l'excrétion, **4**, 369 (*Pfeiffer*). — Oxydat. par MnO⁴-K en prés. de NH³, **4**, 714 (*Denicke*). — Éliminat. dans le cas de goutte avec lésions rénales, **4**, 1336 (*Tollens*). — Transf. en allantoiné dans l'org., **4**, 1362 (*Wiechowski*). — Déterm. acidim., **4**, 1368 (*Sørensen*). — Conditions de ppt^{ns} et de dissol. dans l'urine, **4**, 1372 (*Determayer, Wagner*). — Infl. des colloïdes minéraux sur la product. diastasi-que, **4**, 1384 (*Ascoli, Izar*). — Dos. dans l'urine, **4**, 1595 (*Funaro*).
- URIQUE (ISOTÉTRAHYDRO-) (Ac.). Form. par act. de Br sur l'isopurone, propr., **4**, 240, 241 (*Tafel, Houseman*).
- URIQUE (PSEUDO-) (Ac.). Dér. mercurique, **4**, 81 (*Auld*). — Infl. sur l'excrétion de l'ac. urique, **4**, 369 (*Pfeiffer*).
- (PRÉNYL-1.3-) (Di-) (Ac.). Propr., **4**, 461 (*Whiteley*).
- UROBILINE. Rech. dans les liq. séreux, **3**, 231 (*Monod, Morel*). — Réact. avec l'ac. nitrique, **3**, 461 (*Dufau*). — Prés. dans l'urine en été, **3**, 886 (*Morel*). — Destinée dans l'organisme, **4**, 1342 (*Fromholdt*).
- UROCHROME. Extract. des urines, propr., **3**, 351. — Dos. dans l'urine, excrétion, **4**, 1356. — Extract. de l'urine, propr., **4**, 1353, 1354 (*Dombrowski*). — Prép., **4**, 1361 (*Bocchi*).
- UROLEUCIQUE (Ac.). Non-ident. avec l'ac. diox-2.5-phényl- α -lactique, **4**, 313 (*Neubauer, Flatow*).
- URUSHIQUE (Ac.). Extract. de la laque du Japon, distillat. sèche, oxydat., **4**, 1509 (*Majima, Cho*).
- USNIQUE (Ac.). Prés. dans div. lichens, **4**, 1097 (*Zopf*); **4**, 1230, 1231 (*Hesse*).

V

- VALENCE. Théorie, **4**, 54 (*Scheiber*). — Divisibilité, **4**, 65 (*Krauffmann*). — Nature, **4**, 385 (*Pope, Barlow*). — Relat. avec la réfract. moléc., le volume chimique, **4**, 641 (*Traube*). — Théorie, **4**, 833 (*Friend*).
- VALÉRIQUE (Ac.). Vit. d'hydrol. de l'amide par NaOH, **4**, 79 (*Crocker, Loire*). — Form. par act. de NaOBr sur la caséine, **4**, 140, 141 (*Skrap, Witt*). — C¹ d'éthérif. par CH³OH, **4**, 853 (*Sudborough, Gittins*). — Non transf. en acétone dans le foie, **4**, 1447 (*Embden, Marx*).
- (Amino-2-) (Ac.). Non-transf. en acétone dans le foie, **4**, 1447 (*Embden, Marx*). — Destinée des dér. *n*-mono et diméthylés dans l'organisme, **4**, 1364, 1365 (*Friedman*).
- (Amino-oxy-) (Ac.). Form. par hydrol. de la désamidoglutine, **4**, 142 (*Skrap*).
- (Amino-5-oxy-4-) (Ac.). Form. à part. de l'oxy-4-pipéridone-2. Transf. en naphthalène-sulfamino- γ -valérolactone, **4**, 230 (*Leuchs, Splettstesser*).
- (Bromo-4-) (Ac.). Cond. avec l'aniline, **4**, 1154 (*Emmert*).
- (Bromo-4.4-) (Di-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 117 (*Perkin, Simonsen*).
- (Iodo-4.4-) (Di-) (Ac.). Prép., propr., **4**, 117 (*Perkin, Simonsen*).
- (Oxy-5-) (Ac.). Form. par act. de la lumière sur la sol. alcool. d'ac. lévulique, **4**, 649 (*Ciamician, Silber*).
- VALÉRIQUE (ACÉTYL-ISO-) (Ac.). [ACÉTYL-4-MÉTHYL-2-BUTYRIQUE]. Form. du nitrile amine-2 par cond. de l'acétonylacétone avec CNK et NH⁴Cl, semicarb.; transf. en ac. diméthyl-2.5-pyrroline-carb.-2, **4**, 182, 1234 (*Zélinisky, Schlesinger*).
- VALÉRIQUE (ISO-) (Ac.). Chal. de form. du sol de Na, **3**, 530 (*Masson*). — *p*-Toluide, nitro-3-*p*-toluide, isovaléryl-4-tolulène-diamine-1.3.4 et isovaléryl-4-azimino-toluène, **4**, 255 (*Fichter, Rosenberger*). — Form. de l'éth. isoamyl. par act. de l'isomylate d'Al sur l'ald. isovalérique, **4**, 1122 (*Tichtchenko*). — Transf.

- en ac. acétylacétique dans le foie, **4**, 1148 (*Embsen, Engch.* — Act. de CaC_2 , **4**, 1604 (*Hachn*)).
- (Amino-2-) (Ac.). [VALINE]. Form. par hydrol. de la pepsine, **3**, 885 (*Hugoucneg, Morel*). — Form. par hydrol. de l'oxyhémoglobine, **4**, 453 (*Abderhalden, Baumann*). — Form. par hydrol. de la syntonine, **4**, 353 (*Abderhalden, Saraki*). — Form. par hydrol. de la lactalbumine **4**, 354 (*Abderkalden, Pribram*). — Form. par hydrol. de la kératine, de l'ichtylépidine, de la fibrine, **4**, 374, 375 (*Abderhalden, Voitinovic*). — Form. par hydrol. de l'avénine, **4**, 622 (*Abderhalden, Hae-maelacinen*). — Anh., propr., **4**, 1062 (*Fischer, Schenkel*). — Act. des alcalis sur l'anh., **4**, 1062 (*Fischer, Schrauth*). — Infl. sur le dédoubl. diastatique de la glycytyrosine, **4**, 1338 (*Abderhalden, Gigou*). — Form. par hydrol. de l'horléine, **4**, 1352 (*Kleinschmitt*). — Form. par hydrol. de l'ac. paracétylacétique de la caséine, **4**, 1360 (*Rech*). — Destinée du dér. *n*-méthyle dans l'organisme, **4**, 1364 (*Friedmann*). — Extract. de l'isom. d des prod. d'hydrol. de div. albuminoïdes, **4**, 1378 (*Ehrlich, Wendel*). — Form. par hydrol. d'une pepsine, **4**, 1445 (*Rogozinsky*). — Sép. de l'isoleucine, **4**, 1487 (*Ehrlich*).
- (Bromo-2-) (Ac.). Act. de Mg sur l'éth. en prés. de div. ald., **4**, 854 (*Tseltner, Réformatsky*). — Cond. du chlorure inact. avec le glycocolle, l'alanine, **4**, 1051 (*Fischer, Schenkel*). — Transf. de l'amide en ald. isobutyrique, **4**, 1127, 1128 (*Mossler*).
- VALÉRIQUE (Iso-) (Ald.) Cond. avec l'acétone, **4**, 106 (*Kohn, Giacini*). — Cond. avec NH_3 , **4**, 183 (*Tchitchibabine*). — Déc. catalyt. en vase clos en prés. de Fe, **4**, 224 (*Ipatiew*). — Coeff. de frottement interne; solub. de $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ et cond. électr. des sol., **4**, 403, 405 (*Walden*). — Act. de l'isoamylate d'Al, **4**, 1122 (*Titchchenko*).
- VALÉRIQUE (Iso-) (Ac.). [MÉTHYLÉTHYLACÉTIQUE]. Pyrogénat. des mél. avec l'ac. oléique ou l'oléine, **4**, 1309 (*Neuberg*). — Form. par putréfact. de la caséine et de la gélatine, **4**, 1369, 1370 (*Neuberg, Rosenber*). — Dédoubl. du dér. α -aminé par la levure, **4**, 1378 (*Ehrlich*).
- VALÉRIQUE (Iso-) (Ald.). [MÉTHYLÉTHYLACÉTIQUE]. Propr. de l'isom. d, **4**, 1488 (*Ehrlich*).
- VALÉRIQUE (Iso-) (Ac.). [TRIMÉTHYLACÉTIQUE]. Act. de $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ sur le dér. hydroxylé, **3**, 1008 (*Letellier*). — Prép. des dér. bromé, iodé et aminé à part. du dér. hydroxylé. Propr., dér., **4**, 479, 480 (*Kohn, Schmidt*). — Act. de SO_2H^+ , **4**, 1137 (*Bistrzycki, Mauron*). — Form. de l'éth. par act. du chlorure de butyle-tert.-Mg sur le chlorure, **4**, 1199 (*Favorsky*).
- VALÉRIQUE (Iso-) (Ald.). [TRIMÉTHYLACÉTIQUE]. Cond. avec CH_2O , **4**, 775 (*Neustadter*). — Prép. par oxydat., **4**, 775 (*Samec*).
- VALÉRIQUE (Iso-) (THIOL-THIONE-) (Ac.). Prép., propr., sels, **4**, 1404 (*Houben, Pohl*).
- γ -VALÉROLACTONE. Form. par hydrogénéat. catalyt. de l'ac. lévulique, **3**, 232 (*Sabatier, Mailhe*). — Prép. du dér. chloré-5 à part. de l'ac. chlorovalérolactone-carbonique. Propr., act. de NH_3 , de la méthylamine. Propr. du dér. naphthalènesulfaminé-5, **4**, 230 (*Leuchs, Splettsæser*).
- γ -VALÉROLACTONE (ISOPROPYL-3-) (Di.). Prép. à part. de l'anh. isopropyl-3-glutarique, propr., dér. hydrazinique. Transf. en ac. isopropyl-3-bromo-5-valérique, **3**, 235, 236 (*Blanc*).
- γ -VALÉROLACTONE (MÉTHYL-3.3-) (Di.). Cyanuration. Transf. en éth. diméthyl-3.3-bromo-1-butane-carb.-4, **3**, 290, 291 (*Blanc*).
- γ -VALÉROLACTONE-CARBONIQUE-2 (Ac.). Prép. du dér. chloré-5 à part. de son éth., propr., transf. en δ -chloro- γ -valérolactone, **4**, 229, 230 (*Leuchs, Splettsberger*).
- VALÉRYLACÉTIQUE (Iso-) (Eth.). Prép. par déshydrogénéat. catalyt. de l'éth. β -oxy-iso-heptylique, **3**, 123 (*Bouveault*).
- VALÉRYLAMINO-ACÉTIQUE (Iso-) (Ac.). Prépr., propr. et dér. des dér. α -bromé et α -aminé, **4**, 1051 (*Fischer, Schenkel*).
- VALÉRYLAMINO- α -PROPIONIQUE (Iso-) (Ac.). Prép. et propr. du dér. α -bromé; anh. du dér. α -aminé, **4**, 1051, 1052 (*Fischer, Schenkel*).
- VALÉRYTHRINE. Ident. avec l'isobutyl-2-diisopropyl-3.5-pyridine, **4**, 183 (*Tchitchibabine*).
- VALINE. Voy. VALÉRIQUE (Iso-) (Amino-2-) (Ac.).
- VALINÉROÏNE. Compos., **4**, 1598 (*Flury*).
- VANADIUM. Dos. des vanadates alcalins par SnCl_2 , **3**, 626 (*Warynski, Mdivani*). — Act. des sels vanadiques sur la gélatine, **3**, 744 (*Lumière, Seyewetz*). — Modif. isom.

- de l'ac. hypovanadique, **3**, 1003 (*Gain*). — Act. de V^2O^3 sur KI , de CrO^3 sur HI en prés. de $SO^4(VO)$, de sels vanadeux ou vanadiques, **4**, 196 (*Luther, Rutter*). — Prép. et propr. de l'ac. $4SeO^3$, $3V^2O^3$, $4H^2O$, Vanadésélénites de K , Am , Li , Na , **4**, 208, 209, 210 (*Prandtl, Lustig*). — Act. du métavanadate d' Am sur le sulfate d'hydrazine, **4**, 569 (*Browne, Shetterly*). — Prés. du sulfure (*patronite*) dans la nature, **4**, 569 (*Hillebrand*). — Rôle de V^2O^3 comme accélérateur d'oxydat., **4**, 569 (*Naumann, Moeser, Lindenbaum*). — Dos. électrol. avec cathode de Hg , **4**, 731 (*Mc Cutcheon*). — Prép. et propr. de l'hypophosphite divanadique, **4**, 764 (*Maurow*). — Infl. de $VaSO^3$ sur la réduct. des chlorates par KI , **4**, 955 (*Luther, Rutter*). — Oxydat. de l'hydrazine par le métavanadate d' Am , **4**, 1176 (*Browne, Shetterly*). — Rochage des vanadates acides des métaux monovalents, **4**, 1187 (*Prandtl, Murschauer*). — Rech. qualit., **4**, 1380 (*Noyes, Bray, Spear*).
- VANILLINE.** Cond. avec $MgICl^3H^3$, **3**, 308 (*Behal, Tiffeneau*). — Réact. color. avec l'indol et HCl , **3**, 751. — Réact. color. avec l'indol ou le scatol et HCl , **3**, 879 (*Denigès*). — Réact. color. avec l'ac. cholaïque, les cholestérines et phytostérines, **3**, 887 (*Ville, Derrien*). — Prod. de cond. avec la phényl-3-isoxazalone-5, **3**, 954 (*Wahl, Meyer*). — Réact. color. avec l'huile de sésame et HCl , **3**, 989. — Réact. color. avec div. phénols et comp. cycliques, **3**, 1038 (*Fleig*). — Réact. color. avec les ac. biliaires, les albuminoïdes, les cholestérines, **3**, 1183, 1184 (*Ville, Derrien*). — Dér. benzoylé : phénylhydrazone, nitrat., **4**, 491 (*Popovici*). — Méthylation par le sulfate diméthyl., **4**, 919 (*Decker, Koch*). — Act. toxique sur les plantes, infl. de NO^2Na et CO^2Ca , **3**, 1379, 1380 (*Schneider, Reed*).
- (*Nitro-1*). Prép. du dér. benzoylé, phénylhydrazone, **4**, 491 (*Popovici*).
- (*Nitro-2*). Cond. de l'éth. méthyl. avec l'ac. *o*-méthoxyphénylacétique, **4**, 534 (*Pschorr, Busch*).
- VANILLINE (Iso-1).** Cond. avec $MgICl^3H^3$, **3**, 309 (*Behal, Tiffeneau*).
- VANILLINE (MÉTHYL-1).** Propr., semicarb., cond. avec $MgICl^3H^3$, **3**, 309 (*Behal, Tiffeneau*).
- VANILLIQUE.** Voy. **BENZOÏQUE (Méthoxy-3-oxy-4)**.
- VÉLOPURAL.** Composit., **4**, 1597 (*Flury*).
- VÉRATRIQUE.** Voy. **BENZOÏQUE (Méthoxy-3-4-)** (*Di*).
- VÉRATROL (ALLYL-4).** Prépr., propr. physiques, isomérisat., **3**, 311, 312, 313 (*Béhal, Tiffeneau*).
- VÉRATROL (ISOPROPYL-4).** Prépr. à part. du pseudoallylveratrol, **3**, 734 (*Béhal, Tiffeneau*).
- VÉRATROL (PROPÉNYL-4).** Synth. par cond. de la méthylvanilline avec $MgICl^3H^3$, **3**, 309. — Prépr., propr. physiques, isomérisat., **3**, 311, 312, 313 (*Béhal, Tiffeneau*).
- VÉRATROL (PSEUDOALLYL-4).** Prépr., propr. physiques, isomérisat., **3**, 311, 312, 313. — Prépr. par cond. de l'éth. veratrique avec CH^3MgI ; propr., réduct., act. de $HgO+I$, **3**, 734 (*Béhal, Tiffeneau*).
- VERBÉNALINE.** Extract. de la verveine. Propr., **3**, 173 (*Bourcier*).
- VERNIS.** Solubilisés des copals par l'alc. amyl. $+NO^2H$, **3**, 1184 (*Livache*). — Act. de la lumière, **4**, 1469 (*Toch*).
- VERRE.** Etat du SO^2Na^2 dans le verre, **4**, 379 (*Rohland*). — Réact. de l'éosine, **4**, 759 (*Mylius*). — Altérat. par SO^2H^2 . Propr. du verre altéré, **4**, 759 (*Mylius, Groschuff*).
- VERT LUMIÈRE S F.** Examen ultramicroscopique des sol., **3**, 1091 (*Pelet-Jolivet, Wild*).
- VERT MALACHITE.** Examen ultramicroscopique des sol., **3**, 1091 (*Pelet-Jolivet, Wild*). — Leucobase de l'hexahydrure, **4**, 169 (*Zélinisky, Gutt*).
- VINAIGRE.** Rech. du caramel au moyen de la terre à foulon, **3**, 341 (*Dubois*). — Prép. du vinaigre des poires Kieffer, **4**, 632 (*Gore*). — Etude de div. jus de pommes au pt de vue de la transf. en vinaigre, **4**, 639 (*Gore*).
- VINS.** Vinificat. des moûts de raisins stérilisés, **3**, 754 (*Rosenthal*). — Sur l'ac. tartrique naturel et sur l'ac. tartrique ajouté dans les vins naturels, **3**, 840 (*Astruc, Mahoux*). — Rech. et dos. des ac. minéraux libres dans les vins rouges, **3**, 887, 888, 928 (*Astre*). — Rech. de l'ac. salicylique, **4**, 340 (*Dubois*). — Dos. du tannin dans les vins blancs, **4**, 1102 (*Kæbner*).
- VINOPYRINE.** Composition, **4**, 1598 (*Flury*).
- 3-VINYLAcrylique (Ac.).** Transf. en tricyclooctane, **4**, 228 (*Dæbner*).
- VINYLCÉTONE (ETHYL-1).** Prépr., propr., **3**, 270, 271 (*Blaise, Maire*). — Act. de la phénylhydrazine, de l'hydrazine, **3**, 277. — Fixat. de HBr , de Br^2 ; acétal, **3**, 281, 282. — Fixat. de CNH , **3**, 285 (*Maire*). — Cond.

avec la diéthylamine, la pipéridine, la propylamine, **3**, 544, 545, 549. — Cond. avec l'aniline, la méthylaniline, l'ac. amino-2-benzoïque, **3**, 659, 661 (*Blaise, Maire*).

VINYLCÉTONE (MÉTHYL-). Prép., propr., **3**, 270, 271 (*Blaise, Maire*). — Act. de la phénylhydrazine, de l'hydrazine, **3**, 277 (*Maire*).

VINYLDÈNE-OXANILIDE Voy. OXANILIDE (VINYLDÈNE-).

VIOLET CRISTALLISÉ. Examen ultra-microscopique des sol., **3**, 1091 (*Pelet-Jolivet, Wild*).

VIOLURIQUE (AC.). Dér. mercurique, mercuri-violurates, **4**, 81 (*Auld*).

VIOLURIQUE (MÉTHYL-) (DI-) (AC.). Dér. mercurique, **4**, 81 (*Auld*).

VISCOSITÉ. Viscosité des mél. binaires de comp. org., **3**, 234, 242 (*Tsakalotos*). — Viscosité des liq. et des sol., **4**, 744 (*Jones, Veazey*).

VITIANINE. Extract. de l'urine, chloraurate, **4**, 332 (*Kutscher*).

W

WOLFRAM. Voy. TUNGSTÈNE.

X

XANTHÈNE (PHÉNYL-). Form. à part. de l'o-oxytriphénylcarbinol, **4**, 1067 (*v. Baeyer, Diehl*).

XANTHINE. Prés. dans le placenta humain, **4**, 735 (*Kikkaji, Iguchi*). — Form. par hydrol. de l'ac. nucléique du placenta humain, **4**, 1344 (*Kikkaji*). — (Oxy-). Oxydat., **4**, 1085 (*Behrend, Offe*).

XANTHINE (DÉSOXY-). Acidité, **4**, 241 (*Tafel, Dodd*).

— (MÉTHYL-1.7-) (DI-). Form. par réduct. élect. de la diméthylxanthine, propr., dér. bromé, hydroxylé, **4**, 241 (*Tafel, Dodd*).

XANTHINE (HYPO-). Form. par hydrol. fluorhydrique de la pepsine, **3**, 613 (*Hugounenq, Morel*). — Prés. dans le placenta humain, **4**, 735 (*Kikkaji, Iguchi*). — Form. par hydrol. de l'ac. nucléique du placenta humain, **4**, 1344 (*Kikkaji*). — Form. à part. de l'ac. inosique, **4**, 1347 (*Bauer*).

— (MÉTHYL-3-). Synth., propr., sels, **4**, 1651 (*Traube, Winter*).

XANTHINE (MÉTHYL-1.7-) (DI-). Réduct. électrol., **4**, 241 (*Tafel, Dodd*).

XANTHINE (PARA-). Voy. XANTHINE (MÉTHYL-1.7-) (DI-).

XANTHINE (THIO-HYPO-) (MÉTHYL-3-). Synth., **4**, 1651 (*Traube, Winter*).

XANTHIQUE (AC.). Applic. au fractionnement des terres rares, **4**, 836 (*Jamos*).

XANTHOGÉNIQUE (ETHYL-) (AC.). Cond. du sel de Na avec div. chloracétylurées et chloracétylarylamines, **4**, 1615, 1616 (*Frerichs, Reutschler*).

XANTHOGÉNIQUE (MÉTHYL-) (AC.). Cond. du sel de Na avec div. chloracétylurées et chloracétylarylamines, **4**, 1615, 1616 (*Frerichs, Reutschler*).

XANTHOGÉNIQUE (PROPYL-) (AC.). Cond. du sel de Na avec div. chloracétylurées et chloracétylarylamines, **4**, 1615, 1616 (*Frerichs, Reutschler*).

XANTHOMICROL. Extract. du micromeria chamissonis, **4**, 1153 (*Power, Salway*).

XANTHONE (*Méthoxy-1-*). Prép. par cond. de l'ac. méthoxy-6-chloro-2 benzoïque avec le phénol, propr., **4**, 705 (*Ulmann, Panchaud*). — (Oxy-1.7-) (DI-). Voy. EUXANTHONE.

XANTHOPHANIQUE (AC.). Act. de la semicarbazine en sol. alcool., **4**, 1505 (*Liebermann, Lindenbaum*). —

XANTHOPHANIQUE (ETHYL-) (AC.). Act. de HBr sur les prod. de transf., hydrazone, **4**, 1505 (*Liebermann, Lindenbaum*).

XANTHOPHANIQUE (MÉTHYL-) (AC.). Act. de HBr sur les prod. de transf.; hydrazone, **4**, 1505 (*Liebermann, Lindenbaum*).

XANTHOXALANILE. Form. à part. de la phénylimide oxymaléique, **4**, 233 (*Wohl, Freund*). — Constit., **4**, 1519 (*Ruhemann*).

XANTHOXALIQUE (THIO-) (AC.). Prép. et propr. des anile et p-tolile, **4**, 137, 138 (*Ruhemann*).

— (DI-) (AC.). Prép. et propr. des anile, p-tolile, m-xylile et β -naphtylanile, **4**, 137, 138 (*Ruhemann*).

XANTHYDROL. Cond. avec les ac. malonique, cyanacétique et div. éth. β -cétoniques ou β -dicétones, **3**, 1076, 1077 (*Fosse*).

XANTHYLCYANACÉTIQUE (AC.). Prép., **3**, 1077 (*Fosse*).

XANTHYLÈNE (DI-). Dér. tétraiodé, octo et décaiodures, dér. tétrabromé, **4**, 699 (*Hantzsch, Denstoft*).

XÉNON. Tens. de vap., **4**, (400 v. *Jupner*).

XYLANE. Digestion chez quelques mammifères herbivores, **3**, 1182, 1183 (*Sellière*).

o-XYLÈNE. Act. de l'ozone, 4, 1385 (Molinari).
 — (ω.ω.ω'-Bromo-) (Tri-). Prép., propr., 4, 929 (Atkinson, Thorpe).
 m-XYLÈNE. Prés. dans l'essence de térébenthine italienne, 4, 63 (Adan). — Spectres d'absorpt. de la vapeur à div. temp. et pressions, 4, 835 (Hartley). — Cond. avec l'ac. benzilique, 4, 867 (Bistrzycki, Mauron). — Act. de l'ozone, 4, 1385 (Maulinari).
 — (Azo-4-). Form. à part. de la m-xylylhydroxylamine, 4, 679 (Bamberger).
 — (Azoxy-4-). Form. à part. de la m-xylylhydroxylamine, 4, 679, 680 (Bamberger).
 — (Bromo-4-). Cond. du dér. magnésien avec le chloral, 4, 1557 (Fritzmann).
 — (ω.ω.ω'-Bromo-) (Tri-). Prép., propr., 4, 929 (Atkinson, Thorpe).
 — (Diazo-4-). Act. de NaOH, 4, 125 (Erban, Mebus). — Cond. avec l'isonitrosoacétone, 4, 243 (Borsche).
 — (Nitro-2-). Act. de l'amalgame de Mg, 3, 474 (Chavassieu).
 — (Nitro-6-oxy-4-). Réduct., 4, 590 (Bamberger, Reber).
 p-XYLÈNE. Solub. dans CO² liq., 4, 398 (Buchner). — Act. de l'ozone, 4, 1385 (Molinari).
 — (ω.ω.ω'-Bromo-) (Tri-). Prép. propr., 4, 929 (Atkinson, Thorpe).
 o-XYLÈNE (ETHYL-4-). Form. et propr. du dér. β-dichloré, 4, 1075 (Auwers, Kockritz).
 m-XYLÈNE (ETHYL-4-). Form. du dér. β-dichloré à part. du méthényl-1-diméthyl-2.4-dichlorométhyl-4-cyclohexadiène-2-5; propr., 4, 1074 (Auwers, Kockritz).
 o-XYLÈNE (ISOPROPÉNYL-4-). Form. et propr., du dér. β-chloré; oxydat., 4, 1075 (Auwers, Kockritz).
 m-XYLÈNE (ISOPROPÉNYL-4-). Form. et propr. du dér. β-chloré; oxydat.; 4, 1075 (Auwers, Kockritz).
 o-XYLÈNE (ISOPROPYL-4-). Form. et propr., du dér. β-dichloré, 4, 1075 (Auwers, Kockritz).
 m-XYLÈNE (ISOPROPYL-4-). Form. et propr., du dér. β-chloré, 4, 1075 (Auwers, Kockritz).
 m-XYLÈNE-AZO-BENZÈNE-4. Form. du dér. nitré-4' à part. du diméthylquinol-2.4. Propr., 4, 679 (Bamberger).
 m-XYLÈNE-AZO-BENZÈNE-6. Form. du dér. oxy-4 à part. de la phénylhydrazino-5-diméthyl-2.4-cyclohexène-2-ol-4-one-1. Propr., 4, 589, 590 (Bamberger, Reber).
 m-XYLÈNE-BIS-AZO-BENZÈNE-4.6. Form. à part. de la phénylhydrazone de la

diméthyl-2.4-cyclohexène-2-ol-4-one-1.5. Propr., réduct., 4, 589, 590 (Bamberger, Reber).
 o-XYLÈNE-DIOL-1.2.3.5. Form. à part. de l'ac. cétrorique. Propr., dér. bromés, 4, 1637, 1638 (Simon).
 m-XYLÈNE-SULFONIQUE-1.3.4 (Nitro-2.6-) (Di-) (Ac.). Anilide, o et p-toluides, 4, 1320 (Karslake, Morgan).
 m-XYLÈNE-1.3.2. Cond. avec CH⁴, 4, 1508 (Auwers).
 m-XYLÉNOL-1.3.4. Form. par act. de SO⁴H² sur la m-xylylhydroxylamine, 4, 679, 680 (Bamberger). — Form. à part. du diméthyl-2.4-quinol, 4, 683 (Bamberger, Brun). — Miscibilité des sol. alcalines avec le toluène, l'alc. octylique, 4, 739 (Scheible). — Cond. avec l'anhyd. phthalique, 4, 931 (Bentley, Gardner, Weizmann). — Act. de CHCl³ et NaOH, 4, 1074 (Auwers, Kockritz). — Cond. avec CH⁴O, 4, 1507 (Auwers).
 — (Bromo-2.6-nitro-5). Form. à part. de l'alc. dibromo-o-oxy-mésitylique. Propr., 4, 1056 (Fries, Kann).
 — (Chloro-5-) Form. à part. de la phénylhydrazino-5-diméthyl-2.4-cyclohexène-2-ol-4-one-1. Propr., benzoate, 4, 590 (Bamberger, Reber).
 — (Chloro-6-) Form. à part. de la phénylhydrazino-5-diméthyl-2.4-cyclohexène-2-ol-4-one-1. Propr., 4, 590 (Bamberger, Reber).
 — (Nitro-5-) Prép. à part. de l'alc. o-oxy-mésitylique. Propr., 4, 1056 (Fries, Kann).
 m-XYLÉNOL-1.3.5. Cond. avec CH⁴O, 4, 1508 (Auwers).
 m-XYLÉNOL-1.3.5 (MÉTHYL-4.6-) (Di-). Form. par cond. de CH⁴O avec le m-xyénol. Propr., 4, 1508 (Auwers).
 p-XYLÉNOL-1.4.2 (Amino-5-). Transf. des éth. éthyl. et méthyl. en éth. de la p-xylohydroquinone, 4, 661, 682 (Bamberger, Frei).
 XYLÉNOLS. Prés. du benzoate dans le goudron de houille, 4, 484 (Goldschmidt). — Act. des réactifs de Nessler, Sachsse, Knapp, 4, 1553 (Rosenthaler).
 m-XYLIDINE-1.3.2. Act. de l'ac. de Caro sur le dér. α-diméthylé, 4, 305 (Bamberger, Rudolf).
 m-XYLIDINE-1.3.4. Châl. de neutralisat. par l'ac. picrique en sol. benzénique. Picrate, 3, 1023 (Vignea, Evieux). — Cond. du dér. thioacétylé avec l'oxalate d'éthyle et CH⁴ONa, 4, 137 (Ruhemann). — Transf. en thiourée par CS² et H⁴O², 4, 315, 316 (Braun, Beschke). — Form. par act. de SO⁴H² sur la m-xylylhydroxylamine, 4, 680 (Bamberger). — Phénylation en prés. d'iodure de Ca.

- 4, 913 (*Goldberg*). — Propr. du nitrile, 4, 1080 (*Wallach*). — Cond. avec le dibromopentane-1.5, 4, 1218 (*Scholtz, Wassermann*).
- p*-XYLIDINE. Cond. avec les ald. benzoïque, *m* et *p*-nitrobenzoïques, 4, 1216 (*Schultz, Póteny*).
- XYLITONE. Synth. par cond. de la phorone avec l'éth. acétylacétique, ident. avec l'isobutényl-1-diméthyl-3.3-cyclohexénone-5, 4, 1690 (*Knøvenagel, Schwarzt*). — Constit., 4, 1631 (*Knøvenagel, Blach*). — Dér. de la xylitone de Pinner, 4, 1632 (*Knøvenagel, Bar*).
- XYLITONE (Iso-). Propr., oxime et semicarb. des isom. α et β , 4, 1631 (*Knøvenagel, Blach*).
- p*-XYLOHYDROQUINONE-1.4.2.5. Form. par act. de SO^4H^2 sur la *m*-xylylhydroxylamine; éth. diéthyl., 4, 677, 679, 680 (*Bamberger*). — Form. des éth. monoéthyl., méthyl., propyl., butyl., par act. des alc. corresp. sur le diméthylquinol-2.4 en prés. de SO^4H^2 . Propr., 4, 681, 682 (*Bamberger, Frei*). — Form. des éth. mono et diéthyl. par act. de SO^4H^2 alcool. sur le diméthylquinol-2.4. Act. de SO^4H^2 alcool., 4, 682, 683 (*Bamberger, Brun*).
- m*-XYLO-*o*-QUINONE (MÉTHYLÈNE-). Prép. et propr. du dér. dibromé. Isom., 4, 1055, 1056 (*Fries, Kann*).
- XYLORCINE. Prép. à part. de la méthylène-bis-crésorcine. Propr., dér. dibenzoylé, monobromé. Cond. avec CH^3O , 4, 1617 (*Luther*).
- XYLORCINE (MÉTHYLÈNE-BIS-). Act. de $\text{Zn} + \text{NaOH}$, 4, 1617 (*Luther*).
- m*-XYLORESORCINE-1.3.4.6. Form. des éth. mono et diéthyl. par act. de SO^4H^2 alcool. sur la *m*-xylylhydroxylamine, 4, 677, 679 (*Bamberger*). — Form. des diéthers méthyl., éthyl., propyl., butyl., par act. des alc. corresp. sur le diméthylquinol-2.4 en prés. de SO^4H^2 . Propr., 4, 681, 682 (*Bamberger, Frei*). — Form. des éth. mono et diéthyl. par act. de SO^4H^2 alcool. sur le diméthyl-2.4.quinol, 4, 683 (*Bamberger*).
- XYLOSE. Transf. en *l*-gulose et *l*-idose, 3, 606 (*v. Ekenstein, Blanksma*). — Act. sur les liq. cupropotassiques, 3, 975, 978 (*Pieraerts*). — Réact. color. avec l'huile de sésame, 3, 992 (*Fleig*). — Réact. avec l'oxime chlorhydrique, seul ou en prés. de glucose, galactose ou lévulose, 3, 1162 (*Pieraerts*). — Form. à part. du xylane dans l'org. des mammifères herbivores, 3, 1183 (*Seillière*). — Form. par hydrol. de l'écorce de cacao, 4, 1531 (*Mauvenbrecher, Tollens*).
- m*-XYLYLACÉTIQUE-4 (Ac.). Prép. du dér. α -oxy à part. du trichlorométhyl-*m*-xylycarbinol. Propr., 4, 1557. — Form. à part. du diméthylidichlorostyrolène, 4, 1558 (*Fritzmann*).
- m*-XYLYLACÉTIQUE-4 (Ald.). Form. de l'acétal du dér. α -chloré à part. du diméthylidichlorostyrolène, 4, 1558 (*Fritzmann*).
- m*-XYLYLACÉTYLÈNE-4. Form. du dér. ω -chloré à part. du diméthylidichlorostyrolène, 4, 1558 (*Fritzmann*).
- m*-XYLYLAMINE-1.3.4 (PHÉNYL-). Prép. par phénylat. de la *m*-xylidine, 4, 913 (*Goldberg*).
- m*-XYLYLAMINO-PENTANE (Di- α -). Form. par cond. de la *m*-xylidine-1.3.4 avec le dibromopentane-1.5. Propr., 4, 1218 (*Scholtz, Wassermann*).
- m*-XYLYL-AZO-CARBAMIDE-4. Prép. à part. du diméthyl-2.4-quinol. Propr., 4, 679 (*Bamberger*).
- m*-XYLYLCARBINOL-4 (MÉTHYL-). Form. du dér. ω -trichloré par cond. du *m*-xylène bromé-4 avec le chloral. Propr., hydrol., act. de Zn sur l'acétate, 4, 1557, 1558 (*Fritzmann*).
- m*-XYLYLCÉTONE (Di-). Prép. à part. du *m*-xylolate de Ca. Propr., 4, 263 (*Seken*).
- o*-XYLYLCÉTONE-4 (MÉTHYL-). Prép. à part. du β -chlorisopropényl-4-*o*-xylène. Propr., semicarb., 4, 1075 (*Auwers, Kockritz*).
- m*-XYLYLCÉTONE (MÉTHYL-). Oxydat., 4, 264 (*Seken*).
- o*-XYLYLÈNE (Bromure). Act. de la quinoléine et de KOH , 4, 500 (*Willstaetter, Veraguth*). — Cond. avec le fluorène, le dicétohydriindène, 4, 810 (*Fecht*).
- o*-XYLYLÈNE (Oxyde). Form. par act. de KOH sur le bromure; propr., 4, 500, 501 (*Willstaetter, Veraguth*).
- m*-XYLYLÈNE-DIAMINE-1.3.4.6. Form. par réduct. de la dioxime de la cyclohexène-2-ol-4-dione-1.5, 4, 588 (*Bamberger, Rudolf*). — Form. à part. du *m*-xylène-bis-azobenzène-4. 6. Propr., 4, 590 (*Bamberger, Reher*).
- m*-XYLYL-1.3.5-ÉTHANE (Di- α - β -). Form. du dér. tétrabromé-2.2'.4'.4'-dioxyl-6. 6' à part. du bromure de dibromoxymésityle. Propr., dér. diacétylé. Prép. et propr. du dér. dihydroxylé-2.2', 4, 1055, 1056 (*Fries, Kann*).
- m*-XYLYLGLYOXYLIQUE (Ac.). Form. à part. de la *m*-xylylméthylcétone; oxydat., 4, 264 (*Seken*).
- m*-XYLYLHYDRAZINE-1.3.4. *m*-Xylylhydrazide citraconique. Propr., 4, 254 (*Fichter, Fug*). — Act. sur le chloracétate de Na, 4, 581 (*Busch, Meusdörfer*).
- m*-XYLYLHYDRAZINO-ACÉTIQUE (Ac.).

- Prép., isom., 4, 581 (*Busch, Meuss-dorfer*).
- m*-XYLYLHYDROXYLAMINE-1.3.4. Act. de SO^*H^2 en prés. d'alc., 4, 677, 679, 680 (*Bamberger*).
- o*-XYLYLIQUE-1.2.4 (Ac.). Propr., 4, 1075 (*Auwers, Kockritz*).
- o*-XYLYLIQUE-1.2.4 (Ald.). Form. à part. du diméthyl-3.4- β -chlorostyrène, semicarb., 4, 1075 (*Auwers, Kockritz*).
- m*-XYLYLIQUE-1.3.4 (Ac.). Prép., dist. du sel de Ca, 4, 263, 264 (*Seken*).
- m*-XYLYLIQUE-1.3.4 (Ald.). Form. à part. du méthylène-1-méthyl-4-dichlorométhyl-4-cyclohexadiène-2.5; semicarb., 4, 1073, 1074 (*Auwers*) — Form. à part du trichlorométhyl-*m*-xylylcarbinol, 4, 1557 (*Fritsmann*).
- m*-XYLYLIQUE (Alc.). Cond. du dér. *o*-oxy avec l'aniline, 4, 1222 (*Anselmino*).
- p*-XYLYLIQUE (Ald.). Prép., propr., dér. div., 3, 1049 (*Savariau*).
- m*-XYLYLMÉTHANE (Di-3.5.). Prép. des dér. dioxy-2.2' et 4.4' par cond. des *m*-xylénols 1.3.2 et 1.3.4 avec CH^*O . Propr., dér. acétylés, 4, 1507, 1508 (*Auwers*).
- p*-XYLYLMÉTHANE (PHÉNYL-DI-). Form. des dér. diaminé-4.4', diaminé-4.4'-nitré-3', diaminé-3.3'-nitré-4'' par cond. de la *p*-xylidine avec les ald. benzoïque, *m* et *p*-nitrobenzoïques, propr., dér., 4, 1216, 1217 (*Schultz, Péteny*).
- XYLYLMÉTHYLÈNE-DIAMINE (Di-1.3.4.). Prép., propr., transf. en acridine, 4, 1011, 1012 (*Senier, Austin*).
- XYLYLMÉTHYLÈNE-DIAMINE (Di-1.4.5.). Prép., propr., chloroplat., transf. en acridine, 4, 1011, 1012 (*Senier, Compton*).
- m*-XYLYLSULFONE-1.3.4 (Di-). Propr., 4, 1320 (*Karslake, Morgan*).
- m*-XYLYLYLAMINE (PHÉNYL-). Form. du dér. *o*-oxy par réduct. de l'*o*-oxy-*m*-tolylidène-aniline. Propr., dér. acétylé, 4, 1222. — Prép. du dér. oxy-4- α -méthylé par cond. de CH^*MgI avec l'anile de l'ald. oxy-4-*m*-toluique. Propr., dér., 4, 1496 (*Anselmino*).
- m*-XYLYLYL-1.3.5-BENZOIQUE-2' (Ac.). Prép. et propr. des dér. oxy-2, dioxy-2.4', méthoxy-2. Transf. en diméthylanthraquines corresp., 4, 932 (*Bentley, Gardner, Weizmann*).
- p*-XYLYLYL-ACÉTYLE. Form. de l'oxime par cond. du diazo-4-*m*-xylène avec l'isonitroso-acétone. Propr., 4, 243 (*Borsche*).

Y

- YTTERBIUM. Sép. des terres yttriques, 4, 474. — Sép. par fractionnement du bromate, 4, 836, 1115 (*James*). — Extract. de la gadolinite, 4, 1035 (*Bettendorf*).
- YTRIUM. Sulfate double stannique, 4, 211 (*Weinland, Kühf*). — Citrate, malonate, tartrate, benzène-sulfonate, *m*-nitrobenzène-sulfonate; propr., solub., 4, 218 (*Holmberg*). — Nouv. minéral formé de niobate d'yttrium, 4, 427 (*Hauser*). — Sép. des terres yttriques, 4, 474 (*James*). — Prép. et propr. du silicate, 4, 758 (*Gerstein*). — Etude cristalllog. du nitrate, 4, 764 (*Long, Haitinger*). — Sép. par fractionnement des bromates, 4, 836, 1115 (*James*).

Z

- ZÉOLITHES. Anal. de la christianite du Simiouse, 3, 822 (*Barbier*).
- ZÉORINE. Prés. dans div. lichens, 4, 1233 (*Hesse*).
- ZINC. Dos. à l'état de zincate de Ca, 3, 2. — Rech. et dos. de petites qqtes à l'état de zincate de Ca en prés. d'autres métaux, 3, 114 (*Bertrand, Javillier*). — Extract. du sulfate des blendes grillées. Dos. de S dans ces blendes, 3, 345 (*Pommerekenke*). — Dos. par le procédé Schaffner en prés. de Fe et Mn, 3, 346 (*Huybrechts*). — Hydrol. des sol. de zincates mono et disodiques, 3, 478 (*Muller, Broß*). — Act. sur NaOCl , 3, 537. — Act. de l'hydrate sur l'électrol. de KCl, 3, 539, 541 (*Brochet*). — Rech. qualit. en prés. de PO^*H^3 , etc., 3, 624 (*Caron, Raquet*). — Prép. et propr. du diisobutyldithiocarbamate, 3, 652 (*Delepine*). — Hydrol. de Zn (OH) (ONa), 3, 807 (*Muller, Broß*). — Infl. des azotate et chlorure sur la solub. de la gélatine, 3, 1055 (*des Bancelis*). — Dos. de l'ac. libre dans le chlorure, 4, 57 (*Kirschnik*). — Sép. de Ni par la diméthylglyoxime, 4, 56 (*Brunk*). — Sép. de Ni par la cyanodiamidine, 4, 58 (*Grossmann, Schück*). — Infl. de div. facteurs sur la p μ on électrol., 4, 76 (*Sawdon*). — Comb. de l'iodeure avec le

cinéol, 4, 80 (*Pickard, Kenyon*). — Propr. thermoélectr. des alliages Zn-Cu, 4, 96 (*Toutourine*). — Sép. de Cd à l'état de sulfure au moyen de l'ac. trichloracétique, 4, 138 (*Fox*). — Chromate double de K, 4, 206 (*Græger*). — Cyanure complexe de Mo, 4, 207 (*Roscnheim*). — Azothhydrates ammoniacal et pyridique, 4, 295 (*Dennis, Isham*). — Act. des sulfures ferreux et ferriques sur l'hydrate, 4, 206 (*Stokes*). — Dos. du silicate et du carbonate dans les minerais, 4, 335 (*Walter, Schreiber*). — Anal. des minerais, 4, 385 (*Waring*). — Dos. par le ferroc., infl. de div. sels, 4, 335 (*Seaman*). — Dépôt électrol. des alliages Zn-Ni, 4, 337 (*Schoch, Hirsch*). — Vit. de dépôt électrol., 4, 338 (*Frary*). — Equil. entre SO^4Zn , SO^4Mn et H^2O , 4, 392 (*Sahmen*). — Act. sur l'argon à haute temp., 4, 419 (*Cooke*). — Act. sur ClO^2 , 4, 421 (*Bray*). — Act. de KNH^2 sur Zn et sur la zinc-amide, 4, 471 (*Fitzgerald*). — Dos. électrol. en prés. de SO^4H^2 avec cathode de Hg et anode rotat., 4, 558 (*Kollock, Smith*). — Sép. électrol. de Ag, 4, 558 (*Langness*). — Ammoniozincate de K, 4, 568 (*Franklin*). — Oxydat.; oxydat. des alliages Zn-Cu, 4, 558 (*Jordis, Rosenhaupt*). — Dos. par la méth. de Schaffner, 4, 611 (*Hassreidter*). — Dos. électrol. avec cathode de Sn, 4, 612 (*Sherwood, Alleman*). — Pt de f., chal. de fusion et C^2 cryosc. de Zn (NO^2), 3H²O, 4, 649, 1172 (*Livingston, Morgan, Owen*). — Applic. de ZnO au dos. de S et As, 4, 728 (*Ebaugh, Sprague*). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, 4, 731 (*Mc Cutcheon*). — Electrol. du chlorure avec cathode de Hg et anode rotat. d'Ag, 4, 731 (*Mc Cutcheon, Smith*). — Corrosion électrol. des laitons, 4, 733 (*Lincoln, Klein, Howe*). — Vit. d'act. de H²S sur les sol. de SO^4Zn . Sép. de Ni et Co, 4, 742 (*Glixelli*). — Dessic. du sulfate et du lactate dans le vide cathodique, 4, 756 (*Kraft*). — Prép. et propr. des silicates, 4, 757 (*Gerstein*). — Act. de la potassamide sur Zn, sur ZnI ammoniacal ou sur la zincamide. Prép. et propr. de Zn (KNH), 2NH², 4, 764, 765 (*Franklin*). — Constit. de l'amalgame, 4, 772 (*Phail-Smith*). — Dos. électrol. rapide par rotat. magnétique, 4, 832 (*Frary*). — Alliages Sb-Zn, 4, 836 (*Gemitchoujny*). — Effets du traitement thermique sur les alliages Cu-Zn, 4, 840 (*Bangough, Hud-*

son). — Infl. sur la déc. des hydrocarbures par la chaleur, 4, 841 (*Kousnetzoff*). — Poids spécif. du fluosilicate et du fluozincate, 4, 883 (*Gossner*). — Prép. de div. sels colloïdaux, 4, 962 (*Veimarn*). — Hydrol. des sels, 4, 965 (*Denham*). — Act. du nitrate d'Ag sur ZnO, 4, 979 (*Biltz, Zimmerman*). — Prép. des dér. halogéno-organiques, 4, 1017 (*Iotsitch*). — Sulfate basique, 4, 1037 (*Pickering*). — Anal. électrol. et dépôt galvanique, 4, 1110 (*Bancroft*). — Dos. volum., 4, 1166 (*Kron*). — Dens. de vap., 4, 1172 (*Wartenberg*). — F. é. m. des alliages Zn-Au, Zn-Cd, Zn-Ag, 4, 1174 (*Pouchino*). — Chromates; chromate pyridique, 4, 1183, 1184 (*Briggs*). — Comb. des sels avec les amines, 4, 1189 (*Tchougaf*). — Etude de l'équil. Zn (OH)².CO².H²O, 4, 1195 (*Mikusich*). — Alliages Zn-Cd, 4, 1196 (*Hindrichs*). — Alliages K-Zn, 4, 1196 (*Smith*). — Sulfocyanates complexes de Mo et NH², 4, 1303 (*Sand, Maas*). — Constit. des sels basiques, 4, 1304 (*Werner*). — Act. de NH², 4, 1396 (*Henderson, Galletly*). — Sulfate triple de K et Ca, 4, 1398 (*d'Ans*). — Act. de NH² sur les sels, 4, 1538 (*Kourilot*).

ZINC-ALLYLE. Prép. de ZnIC^2H^2 , 4, 1017 (*Iotsich*). — Act. sur les anh. d'ac., 4, 1201 (*Saytzeff*).

ZINC-AMYLE. Prép. de ZnIC^2H^2 , 4, 1017 (*Iotsitch*).

ZINC-ÉTHYLE. Act. sur le dibromure de diphenylsilicium et le bromure de triphenylsilicium, 4, 41 (*Ladenburg*). — Act. de ZnIC^2H^2 sur les chlorures de benzoyle et d'acétyle, l'éth. bichloré asym., 4, 1018 (*Iotsitch*). — Act. sur NOCl, 4, 1210. — Cond. de l'iode avec $\text{C}^2\text{H}^2\text{ONO}$ et $\text{C}^2\text{H}^2\text{NO}^2$, 4, 1317 (*Bevad*).

ZINC-ISOPROPYLE. Cond. de l'iode avec le chlorure acétoxy-3-isobutyrique, 3, 476 (*Blaise, Maire*). — Prép. de ZnIC^2H^2 , 4, 1017 (*Iotsitch*). — Cond. de l'iode avec $\text{C}^2\text{H}^2\text{NO}^2$ et $\text{C}^2\text{H}^2\text{NO}^2$, 4, 1317 (*Bevad*).

ZINC-MÉTHYLE. Prép. de ZnIC^2H^2 ; act. sur les chlorures d'acétyle et de benzoyle, 4, 1017 (*Iotsitch*).

ZIRCONIUM. Catal. des alc. prim. par ZrO^2 , 3, 802 (*Sabatier, Mailhe*). — Prép. et propr. de l'oxysulfure, 4, 159. — Propr. du sulfate, 4, 204 (*Hausser*). — Dos. électrol. avec cathode de Hg, 4, 731 (*Mc Cutcheon*). — Electrol. du chlorure avec cathode de Hg et anode rotat. d'Ag, 4, 731, 732 (*Mc Cutcheon*).

Smith). — Act. de SiO_2 sur ZrO_2 , 4, 758 (*Gerstein*). — Act. des nitrates de Ag et Hg sur ZrO_2 , 4, 979 (*Biltz, Zimmermann*). — Acétate et tartrate de zircone, 4, 1115 (*Glassmann*). — Act. de l'alc. sur le sulfate, sulfate basique, 4, 1179 (*Hauser*). — Rech. qualit., 4, 1380 (*Noyes, Bray, Spear*). — Sép. de Ti à l'état de salicylate, 4, 1381. — Sép. de Fe, 4, 1382 (*Dittrich, Freund*). — Chlorure, bromure,

nitrate. Ac. zirconylferrique. Sulfates doubles de K et Na, oxalate, tartrate, 4, 1399, 1400 (*Rosenheim, Frank*). — Comb. du tétrachlorure avec div. organo-Mg. Acétates de Zr et de ZrO , 4, 1400 (*Rosenheim, Hertzmann*).

ZYMASE. Product. dans la levure, 4, 1575 (*Buchner, Klatte*).

— Voy. DIASTASES.

ZYMINE. Composit., 4, 1597 (*Flury*).

— Voy. LEVURE.

ERRATA

(Tome 3)

Page 1109, ligne 5; *au lieu de* : couche limite de la soude, *lire* : couche limite de l'alcali.

Page 1109, ligne 17 en montant; *au lieu de* : l'iodométhylate d'une base iodée, *lire* : l'iodométhylate d'une isosparteïne iodée.

(Tome 4)

Page 56, ligne 21; *au lieu de* : Li, *lire* : Si.

Page 60, ligne 4; *au lieu de* : cire à cacheter, *lire* : gomme laque.

Page 185, ligne 7 en montant; *au lieu de* : dicétènes-1.5, *lire* : dicétones-1.5.

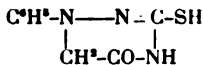
Page 251, ligne 14 en montant; *au lieu de* : propiophénone, *lire* : phénylpropylcétone.

Page 313, ligne 20; *au lieu de* : anhydride diacétyldioxybenzyl-, *lire* : anhydride diacétyldioxybenzoyl-.

Page 433, ligne 17 en montant; *au lieu de* : acétal α -oxy- β -chloropropionique, *lire* : acétal α -chloro- β -oxy-propionique.

Page 511, ligne 4 en montant; *au lieu de* : d'iodobutylpipéridine, *lire* : d'iodobutylpyridine.

Page 607, ligne dernière; *au lieu de* : $C^*H^3-N \text{---} N = C-SH$ *lire* :



Page 789, lignes 2, 4, 6, en montant; *au lieu de* : iodogorgoïque, *lire* : iodogorgonique.

Page 823, ligne 2, en montant; *au lieu de* : thioglycolique, *lire* : thiosalicylique.

Page 1068, ligne 13 en montant; *au lieu de* : m.m'-dinitrobenzophénone, *lire* : m.m'-diaminobenzophénone.

Page 1075, lignes 10, 12, 15, 19, 21 et 24; *au lieu de* : diméthyl-1.3... *lire* : diméthyl-1.2...

Page 1437, ligne 12 en montant; *au lieu de* : cinchorine, *lire* : cinchonine.

Page 1505, ligne 4, *au lieu de* : résacétone-carbonique, *lire* : résacétophénone-carbonique.

Page 1558, lignes 3 et 6 en montant; *au lieu de* : phénylaminoacétique, *lire* : α -aminophénylacétique.

Page 1642, lignes 16 et 17 en montant; *au lieu de* : thalléioquine, *lire* : thalléioquinoléine.

Le Gérant : PIERRE AUGER



THIS BOOK IS THE PROPERTY OF THE

LIBRARY USE ONLY

103898		QD1
Société chimique de		S65
France.		ser.4

Société

PHYSICAL
SCIENCES
LIBRARY

QD1
S65
ser.4
v.4



LIBRARY
UNIVERSITY OF CALIFORNIA
DAVIS



103898

THIS BOOK IS ... OF THE ... DATE

LIBRARY USE ONLY

103898		QD1
Société chimique de		S65
France.		ser.4

société

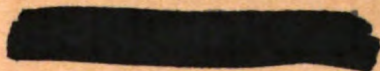
PHYSICAL
SCIENCES
LIBRARY

QD1
S65
ser.4
v.4



3 1175 01877 6214

LIBRARY
UNIVERSITY OF CALIFORNIA
DAVIS



103898

